

SÉRIE A, N° 1771

N° D'ORDRE :

2637

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. François PUCHE

1^{re} THÈSE. — DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES COMPOSÉS CHLORÉS DE LA MINE DU PLATINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1938** devant la Commission d'examen.

10 MARS 1938

MM. G. URBAIN.....	<i>Président.</i>
E. DARMOIS.....	} <i>Examineurs.</i>
HACKSPILL.	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1771

N° D'ORDRE :

2637

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. François PUCHE

1^{re} THÈSE. — DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES COMPOSÉS CHLORÉS DE LA MINE DU PLATINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1938** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

E. DARMOIS..... } *Examineurs.*
HACKSPILL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	II. LEDESQUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VERSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULIERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
* Charles PÉREZ....	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
Engène BLOCH....	T Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT.....	Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY.....	T Physiologie comparée.	VAYON.....	Chimie organique.
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
* Ch. JACOB.....	T Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	T Chimie minérale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES COMPOSÉS CHLORÉS DE LA MINE DU PLATINE

INTRODUCTION

Les études sur la stabilité thermique des composés chlorés des métaux de la mine du platine ont été ces dernières années assez nombreuses. L. Wöhler et ses collaborateurs en particulier y ont fourni d'importantes contributions : leur but était, avant tout, par la détermination précise des domaines de stabilité des composés de valences différentes, de permettre la préparation de nouvelles combinaisons relatives à ces valences. C'est par ce procédé qu'en 1909 L. Wöhler et Martin ⁽¹⁾ séparèrent Cl^2Pt , Cl^3Pt et Cl^4Pt ; en 1913 L. Wöhler et Streicher ⁽²⁾ paraissent avoir préparé ClPt et séparèrent Cl^3Ir , Cl^2Ir et ClIr , dont ils donnèrent par ailleurs les tensions de décomposition. En 1925, L. Wöhler et Müller ⁽³⁾ obtinrent Cl^3Rh , Cl^2Rh et ClRh et en mesurèrent les pressions de dissociation. Entre temps, en 1924, H. Rémy ⁽⁴⁾ publia également des valeurs de tensions de chlore relatives à Cl^3Ir et Cl^3Ru ; pour ce dernier sel, L. Wöhler et P. Balz ⁽⁵⁾ donnèrent un peu plus tard des valeurs sensiblement différentes.

Les mêmes auteurs ⁽⁶⁾, en 1925, essayèrent vainement

⁽¹⁾ *Z. Elektrochemie*, 15 (1909), 792; *Ber.*, 42 (1909), 3959.

⁽²⁾ *Ber.*, 46 (1913), 1592.

⁽³⁾ *Z. Anorg. Chem.*, 149 (1925), 125.

⁽⁴⁾ *Z. Anorg. Chem.*, 137 (1924), 565.

⁽⁵⁾ *Z. Anorg. Chem.*, 139 (1924), 411.

⁽⁶⁾ *Z. Anorg. Chem.*, 149 (1925), 363.

d'obtenir des complexes chlorés d'iridium et de platine avec le chlorure de sodium correspondant aux valences 1 et 3 pour Pt, 1 et 2 pour Ir : ils aboutirent toutefois à cette conclusion que les complexes de Pt bivalent et de Ir trivalent étaient plus stables que les complexes où le platinoïde possède la valence 4.

Dans un mémoire un peu antérieur, G. Gire⁽¹⁾ avait publié les valeurs des tensions de décomposition de 3 platichlorures, de l'iridichlorure de potassium et du rhodichlorure de sodium. Les résultats qu'il obtint n'étaient pas compatibles avec ceux des auteurs allemands, tout au moins en ce qui concerne l'iridichlorure et le rhodichlorure. Le calcul du rapport $\frac{Q}{T}$ pour les équilibres étudiés lui avait par ailleurs montré que ce rapport ne dépendait pas de la température où le système atteignait la pression atmosphérique, résultat en contradiction apparente avec les conséquences du théorème fondamental de W. Nernst.

D'où l'idée de ce travail qui a pour but d'essayer de mettre au point la question de la stabilité thermique des rhodichlorures et des iridichlorures et de bien préciser, par l'étude de nouveaux systèmes monovariants, à quelles conditions exactes le rapport $\frac{Q}{T}$ peut être considéré comme indépendant de la température. Nous nous sommes adressé alors, pour élucider ce dernier point, aux composés chlorés du paladium et de l'osmium dont la stabilité thermique n'avait pas été encore étudiée.

En effet, pour qu'ils puissent donner lieu à des réactions réversibles constituant des systèmes monovariants à une température T, il faut et il suffit que la tension maxima du chlore soit à cette température supérieure à la tension de dissociation du système. Partant de ce principe, Matignon⁽²⁾ déter-

⁽¹⁾ *Ann. Chim.* [8], 4 (1925), 183 (mém. déposé en nov. 1924).

⁽²⁾ MATIGNON. *Ann. Chim.* [8], 14 - 1908, 31.

mina, par la connaissance des données critiques relatives au chlore et de l'équation de dissociation d'un système monovariant, la valeur de la chaleur moléculaire de réaction au-dessus de laquelle la réaction de décomposition est réversible. Il trouva :

$$Q_c = 10,8 \text{ C.}$$

Or les valeurs des chaleurs de réaction pour le chlorure palladeux et le palladichlorure de potassium sont respectivement 40,48 C. et 38,55 C., ce qui nous autorise à admettre la réversibilité de leur décomposition.

Aucune donnée thermique n'existait pour les autres systèmes que nous avons étudiés. Une constitution identique ou voisine avec d'autres sels tels que les platichlorures, des propriétés analogues permettaient de leur supposer des chaleurs de réaction du même ordre et d'admettre en conséquence la réversibilité de leur dissociation.

Ce travail sera divisé de la façon suivante :

CHAPITRE PREMIER. — Considérations générales; dispositif expérimental.

CHAPITRE II. — Etude expérimentale des dérivés du palladium.

CHAPITRE III. — Etude expérimentale des dérivés de l'osmium.

CHAPITRE IV. — Etude expérimentale des dérivés de l'iridium.

CHAPITRE V. — Etude expérimentale des dérivés du rhodium.

CHAPITRE VI. — Considérations théoriques. Conclusions.

Ce travail, fait en majeure partie au laboratoire de Chimie minérale de l'Institut Catholique de Paris, a été achevé en notre laboratoire de la Faculté libre de Lille; il nous fut indiqué par M. le Professeur G. Gire, dont les directives précises nous permirent de le conduire rapidement à bien : qu'il

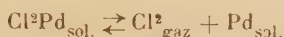
veuille bien trouver ici l'expression respectueuse de notre vive gratitude.

Nous prions également M. le Professeur Urbain, Membre de l'Institut, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider ce jury, ainsi que MM. Hackspill et Darmois qui ont accepté d'être nos examinateurs, de daigner agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES ET DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La chaleur de formation du chlorure palladeux (40,48 C.) nous permet d'admettre *a priori* qu'à température élevée ce sel se décompose en palladium et chlore d'une façon réversible. Cette décomposition peut s'écrire :



constituant un système monovariant.

Or tout système monovariant est régi par la relation exacte :

$$\frac{1}{J} \Delta v dP = \frac{Q}{T} dT \quad (1)$$

dans laquelle J est l'équivalent mécanique de la calorie, Q et Δv , le dégagement de chaleur et la variation de volume, mesurés sur une même quantité de matière et accompagnant la réaction accomplie à pression et à température constantes.

Lorsqu'un seul gaz intervient dans l'équilibre et pour des pressions relativement faibles (inférieures à quelques atmosphères), on peut négliger les variations de volume des solides et des liquides, remplacer dans l'équation (1) le changement de volume réel par le volume du gaz dégagé et appliquer la formule des gaz parfaits $PV = RT$. Dès lors, si Q est la chaleur de réaction correspondant au dégagement d'une molécule de gaz, l'équation (1) s'écrit :

$$\frac{R}{J} d. \text{Log } P = \frac{Q}{T^2} dT \quad (2)$$

et avec la grande calorie, le kilogramme et le mètre comme unités :

$$0,002 d. \text{ Log } P = \frac{Q}{T^2} dT. \quad (3)$$

Cette expression n'est intégrable que si l'on connaît la loi de variation de Q avec la température. Or la loi de Kirchoff donne $dQ = CdT$ (4), pour une transformation réversible où C représente la variation de la capacité calorifique du système.

Admettant que les chaleurs spécifiques varient linéairement avec la température, on peut poser :

$$C = C_0(1 + 2aT).$$

Moyennant ces hypothèses, on a, en remplaçant C par cette valeur dans (4) :

$$dQ = C_0(1 + 2aT)dT$$

et par intégration,

$$Q = Q_0 + C_0T + C_0aT^2. \quad (5)$$

Portant cette expression de Q dans l'équation (3), on obtient :

$$0,002 d. \text{ Log } P = \frac{Q_0}{T^2} dT + C_0dT + C_0adT$$

et après intégration :

$$0,002 \text{ Log } \frac{P}{P_0} = -Q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + C_0 \text{ Log } \frac{T}{T_0} + C_0a(T - T_0).$$

Dans un intervalle de température assez étroit, inférieur à 200° ou 300°, on peut considérer les chaleurs spécifiques comme sensiblement constantes, ce qui réduit l'équation (6) à :

$$0,002 \text{ Log } \frac{P}{P_0} = -Q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + C_0 \text{ Log } \frac{T}{T_0}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$0,002 \text{ Log } P = \frac{A}{T} + B \text{ Log } T + D. \quad (7)$$

Enfin, dans un intervalle de température ne dépassant pas

100°, la variation de la chaleur de réaction est à son tour négligeable et la formule (6) devient :

$$0,002 \log \frac{P}{P_0} = - Q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (8)$$

expression permettant de calculer la chaleur de réaction Q_0 à la température moyenne $\frac{T + T_0}{2}$ quand sont connues les tensions d'équilibre correspondant aux températures T et T_0 .

Sous la forme (8) que l'on peut encore écrire, en passant aux logarithmes vulgaires :

$$0,004571 \log P = - \frac{Q_0}{T} + K,$$

on constate également que, dans un tel intervalle de température, le diagramme d'équilibre, construit avec $0,004571 \log P$ et $\frac{1}{T}$ comme coordonnées, est une droite, dont le coefficient angulaire représente, à un facteur constant près, la chaleur de réaction par molécule-gramme de gaz dégagé. Remarquons toutefois que, dans un intervalle de température plus considérable, la droite figurative a tendance à s'infléchir sur l'axe des $\frac{1}{T}$, la chaleur de réaction diminuant généralement quand la température croît.

Dispositif expérimental.

Description de l'appareil. — Le dispositif utilisé est schématisé dans la figure 1.

Le sel à dissocier était placé au fond d'un tube de porcelaine émaillé intérieurement et fermé à un bout; ou bien, lorsque nous voulions refroidir brusquement pour stabiliser les produits en équilibre et en faire l'analyse, dans une nacelle en porcelaine enfoncée dans un tube de quartz fermé à un bout.

Ces tubes étaient placés horizontalement dans un four électrique à résistance de platine, muni d'un régulateur automatique de température, de façon à mettre dans la zone de température uniforme, préalablement déterminée, la portion du tube où était le sel ; la partie libre du four était remplie par un cylindre de terre réfractaire dans lequel une rainure permettait l'introduction de la pince thermoélectrique, gainée dans un tube étroit et fermé de quartz. La calorifugation était complétée par l'emploi de coton d'amiante.

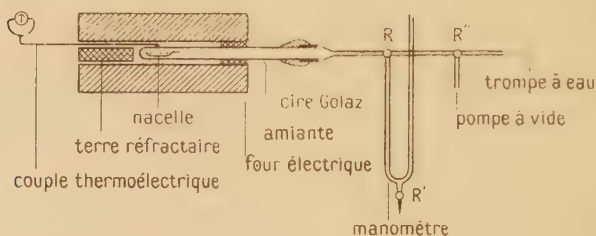


Fig. 1.

Pour les palladichlorures, dont les tensions sont déjà importantes avant 250° , nous dûmes employer un bain d'huile, notre four électrique n'étant utilisable, à température automatiquement réglée, qu'à partir de 300° ; le bain d'huile était constitué par une étuve parallélépipédique de 35 cm. $\times$ 25 cm. $\times$ 20 cm. ; sur les parois latérales était brasé un cylindre de cuivre où était introduit le tube à réaction.

La valeur sans cesse croissante des métaux de la mine du platine ne nous permettant de préparer qu'une quantité limitée de chaque chlorosel, il fallut réduire au minimum le volume nuisible ; à cette fin, plusieurs tubes de porcelaine étaient enfoncés dans le tube à dissociation : ouverts aux deux bouts, ils s'emboîtaient librement les uns dans les autres et offraient, en outre, l'avantage de multiplier les voies de circulation du gaz et d'éviter ainsi l'obturation au cours

des expériences. Dans tous les cas, la quantité de sel introduite était suffisante pour obtenir, aux conditions normales de température et de pression, une tension de chlore de deux ou trois atmosphères : en fait, nos mesures dépassèrent rarement 1,5 atmosphère et il faut encore tenir compte de la dilatation thermique.

Par l'intermédiaire d'un ajutage en verre Pyrex, fixé avec la cire Golaz, continuellement refroidie au cours d'expérience, le tube à réaction communiquait, d'une part, avec une pompe rotative à huile, d'autre part, avec un manomètre à air libre. Un premier robinet à trois voies R permettait d'isoler à volonté l'une des trois parties de l'appareil ou de les faire communiquer entre elles. Pour éviter que le chlore non recombéné après un refroidissement brutal vint corroder les parties métalliques de la pompe et en souiller l'huile, un second robinet à trois voies R" permettait de faire un vide préalable avec une trompe à eau ; de fréquentes vidanges assuraient, par ailleurs, la propreté de l'huile et l'obtention de vides plus poussés.

Le manomètre, constitué par deux branches égales, de 1 m. 20 environ et de même diamètre intérieur, était muni à sa base d'un robinet R' permettant l'évacuation du mercure en excès et, pour éviter l'attaque par le chlore du mercure manométrique, celui-ci était surmonté de quelques centimètres d'acide sulfurique concentré.

Mode opératoire. — La température était donnée par un couple Le Chatelier, étalonné pour les températures inférieures par comparaison avec un thermomètre à mercure ; pour les températures supérieures, par la détermination de points fixes : point de fusion du zinc, du chlorure de sodium, de l'argent, de l'or. Nous utilisâmes aussi des couples chromel-alumel, fréquemment vérifiés par détermination de points fixes ou par comparaison avec le couple platine-platine rhodié. Enfin, pour les palladichlorures, surtout celui de potassium, nous pûmes employer le thermomètre.

Le vide était obtenu dans l'appareil avec une pompe rotative à huile, le produit étant à la température ordinaire, puis à des températures plus ou moins élevées suivant la stabilité présumée du sel. Il était nécessaire de maintenir le produit à ces températures pendant un ou deux jours, en laissant l'appareil en communication avec la pompe en action pour obtenir, à $1/10$ de millimètre près, le vide donné par le baromètre. Cette difficulté d'atteindre un vide poussé peut s'expliquer par l'humidité existant dans l'appareil, bien que chacune des parties ait été passée à l'étuve avant le montage, et par l'humidité absorbée par la plupart des sels étudiés, après leur déshydratation à l'étuve. En outre, l'air mêlé aux fines particules du sel est très lentement libéré. Enfin, comme l'a signalé M. Guichard, la porcelaine occlut toujours une certaine quantité de gaz qu'elle dégage lorsqu'elle est chauffée dans le vide : il en est de même du quartz opaque. Pour faciliter le départ de ces gaz, nous avons toujours chauffé les sels jusqu'à un commencement de dissociation et, après le refroidissement convenant à chacun d'eux, refait le vide qui pouvait être alors poussé jusqu'au $1/10$ de millimètre. La vapeur d'eau dégagée pendant le chauffage et l'aspiration était absorbée en partie par l'acide du manomètre, se condensait en partie sur les zones froides de l'appareil : on en activait le départ par chauffage à la flamme. Le tube à réaction étant isolé du reste de l'appareil, on vidait alors le manomètre, on le remplissait à nouveau de mercure, avec une quantité égale d'acide sulfurique dans les deux branches, et on refaisait le vide dans le manomètre, puis dans tout l'appareil. L'étanchéité de l'appareil était chaque fois vérifiée pendant 24 ou 48 heures : il était alors prêt pour une série de mesures.

La grande difficulté des déterminations de tensions vient surtout de l'extrême lenteur avec laquelle s'établissent les pressions d'équilibre, notamment au commencement de la décomposition et de la quasi-impossibilité de maintenir bien

constante une température élevée. Aussi pour chaque température convenait-il d'observer le phénomène dans les deux sens, dissociation et recombinaison, pour éviter l'erreur en plus ou en moins provenant d'une lecture trop hâtive; le même résultat était encore obtenu en alternant les déterminations à températures croissantes et celles à températures décroissantes, sans que ces températures coïncident. Les chiffres trouvés dans l'un ou l'autre sens, comme d'ailleurs dans plusieurs séries de mesures effectuées sur des produits nouveaux, étaient concordants aux erreurs d'expérience près, mais il a fallu parfois attendre plusieurs heures et, pour les premières tensions, une journée entière, pour que la tension, très proche de la valeur à l'équilibre atteignît cette valeur constante. Pour les tensions plus élevées (au-delà de 300 à 400 mm. de Hg), il fallut faire la moyenne de plusieurs déterminations, la simple introduction du couple thermoélectrique provoquant une réabsorption très appréciable (abaissement passager de tension de 30 à 40 mm.).

Comme exemple de cette concordance, nous prendrons quelques valeurs de tensions empruntées à la dissociation de l'iridichlorure de sodium, malgré la complexité des réactions mises en jeu au cours de la décomposition.

Réabsorption : à 616°, 324 mm. Décomposition : à 618°, 335 mm.

Réabsorption : à 633°, 417 mm. Décomposition : à 634°, 419 mm.

Les valeurs moyennes 329 mm. à 617° et 418 mm. à 634° ont été adoptées.

Nous citerons encore, pour le trichlorure de rhodium, les chiffres suivants; par réabsorption, nous avons mesuré une tension de 332 mm. à 885° après 12 heures, alors que, par décomposition et après 6 ou 7 heures, nous avons observé une pression de 314 mm. à 882° : ces deux valeurs étant parfaitement compatibles.

La tension était donnée par la différence entre la pression

atmosphérique au moment de la lecture et la dénivellation du mercure, lue au cathétomètre, dans les deux branches du manomètre.

Les corrections relatives à l'acide sulfurique étaient éliminées par les précautions mentionnées ci-dessus ; les branches du manomètre ayant un diamètre intérieur assez large et égal, la correction de capillarité s'éliminait également. Le manomètre et le baromètre Fortin étant placés sur le même support, la correction de température était faite sur la tension elle-même.

Quant aux sources d'erreurs, la plus importante est sans contredit la mesure des températures, qu'il semble difficile de déterminer, dans la zone de nos observations, avec une précision supérieure à 4 ou 5 degrés. Nous avons soin, par ailleurs, de suivre au cathétomètre l'établissement de l'équilibre, afin d'éviter les lectures prématurées.

CHAPITRE II

CHLORURE ET CHLOROSELS DÉRIVÉS DU PALLADIUM

§ 1. — CHLORURE PALLADEUX

Préparation. — On faisait passer un courant de chlore bien sec sur la mousse du palladium chauffée à 300° environ : la combinaison très vive conduit au chlorure palladeux. Pour séparer du métal non attaqué, on reprenait la masse rouge-brun par l'acide chlorhydrique ; après filtration, la solution rouge-brun était évaporée lentement au bain de sable et le résidu, brun, chauffé jusqu'à 300°.

Le procédé suivant fut également utilisé et d'ailleurs préféré car il fournissait, en outre, la matière première de la préparation des palladichlorures : la mousse de palladium était attaquée par l'acide chlorhydrique concentré saturé de chlore ; la solution rouge évaporée avec précaution laissait le chlorure palladeux, le sel tétravalent n'étant pas stable.

Dissociation. — La décomposition commence un peu avant 600° : l'état d'équilibre est rapidement atteint et le chlore dégagé se recombine intégralement si on laisse le système se refroidir lentement.

Le produit retiré du four, après refroidissement rapide, a l'aspect d'un corps solidifié après fusion ; repris par l'acide chlorhydrique, il donne une solution rouge-brun d'acide pallado-chlorhydrique et une masse spongieuse non divisée de palladium métallique. La transformation peut donc se représenter par l'équation :



TABLEAU I



Températures en degrés C	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
605	878	8,9
633	906	17,8
652	925	26,6
665	938	35,1
678	951	46,8
694	967	58,1
712	985	77,8
739	1 012	103
756	1 029	130
762	1 035	145
774	1 047	173
799	1 072	230
811	1 084	269
825	1 098	300
831	1 104	324
848	1 121	382
855	1 128	441
870	1 143	483
877	1 150	510
889	1 162	591
910	1 183	642
916	1 189	710
919	1 191	747
948	1 221	938
955	1 228	987
982	1 255	1 152
995	1 268	1 237

Le tableau I donne la série des pressions de chlore mesurées aux diverses températures.

Critique des résultats. — Nous représenterons géométriquement les résultats obtenus en portant en abscisses, l'inverse des températures absolues et en ordonnées, le produit des logarithmes naturels par le facteur constant 0,002 ou ce qui est identique, le produit par 0,004571 des logarithmes vulgaires des pressions exprimées en kilogrammes. Dans ces conditions, le coefficient angulaire de la tangente géométrique à chaque point de la courbe représente, au facteur cons-

tant 100 près, la valeur de la chaleur moléculaire de réaction à la température correspondante.

Dans le cas présent, la courbe d'équilibre se compose sensiblement de deux fragments de droite, se coupant au point : $T = 675^\circ + 273$, $P = 43,1$ mm. La seconde partie est moins relevée que la première sur l'axe des abscisses (fig. 2).

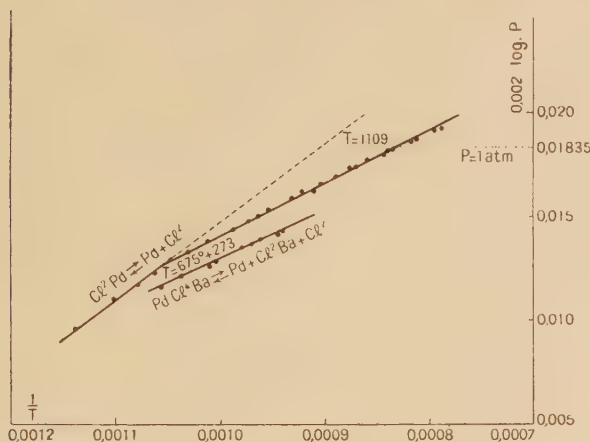
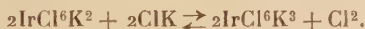


Fig. 2.

Or de telles variations ont été signalées par H. Le Chatelier ⁽¹⁾ et G. Gire ⁽²⁾, en sens inverse pour l'hydrate de chlore, le platichlorure et l'irichlorure de potassium, dans le même sens pour l'équilibre :



Ces variations correspondent à la substitution dans le système d'une phase liquide à une phase solide; dans la dissociation étudiée, seul le chlorure palladeux peut subir la fusion, puisque la fusion du métal ne se produit qu'à 1549° ⁽³⁾

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Equilibres chimiques*, 159.

⁽²⁾ G. GIRE, *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 201, 211, 216.

⁽³⁾ DAY et SOSINAN, *Ann. J. Sci.*, 29 (1909), 151.

et amènerait un relèvement de la droite d'équilibre : de fait, nous avons pu vérifier la température de fusion dans les conditions mêmes de l'expérience grâce au dispositif schématisé dans la figure 3.

Le chlorure palladeux était placé dans le tube de quartz 1 ; le couple thermoélectrique, protégé de l'attaque du chlore par le tube du quartz 2 étroit et mince, était enfoncé dans la

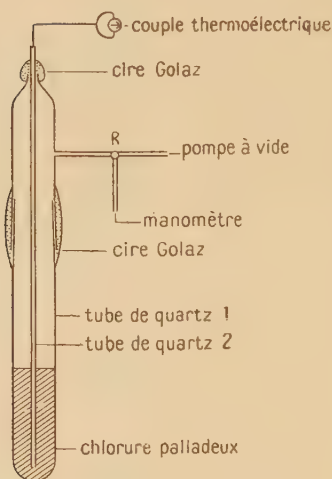


Fig. 3.

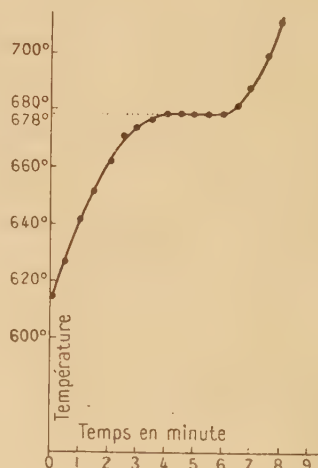


Fig. 4.

Diagramme d'échauffement de Cl^2Pd .

masse de chlorure. Un ajutage en verre Pyrex, à tubulure latérale, permettait d'assurer, grâce à deux raccords en cire Golaz convenablement refroidie pendant les mesures, l'étanchéité de l'appareil et par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies, de mettre en communication avec le manomètre et la pompe à vide.

Le diagramme d'échauffement après vide présente un palier très net à 678° (fig. 4) correspondant à la fusion de chlorure.

Par suite de cette fusion, le système passe du genre :



au genre :



La variance ne change pas, comme le montre le diagramme d'équilibre. Si l'on néglige la variation de volume des phases liquide et solides en présence du volume gazeux, l'équilibre au point de fusion peut se représenter dans l'un et l'autre cas par les formules :

$$0,002 \, d. \, \text{Log } P = \frac{Q}{T^2} \, dT$$

$$0,002 \, d. \, \text{Log } P = \frac{Q'}{T^2} \, dT$$

où T est la température absolue de fusion ; P, la pression commune aux deux systèmes en ce point ; Q, la chaleur de réaction moléculaire dans le premier cas ; Q', la même chaleur, diminuée de la chaleur latente de fusion d'une molécule de chlorure palladeux. La mesure des coefficients angulaires donne :

$$Q = 36,3 \, \text{C.}$$

$$Q' = 26,6 \, \text{C.}$$

d'où l'on déduit pour la chaleur de fusion d'une molécule :

$$Q - Q' = 9,7 \, \text{C.}$$

§ 2. — DÉRIVÉS DU PALLADIUM TÉTRAVALENT

Nous avons étudié les palladichlorures de potassium et de rubidium : nous n'avons pas, en effet, réussi à préparer les sels de sodium et de baryum par voie sèche en faisant passer un courant de chlore sur les palladochlorures correspondants à des températures variées, inférieures à 150°. Le résultat ne fut pas meilleur par voie humide : lorsqu'on sature de chlore

une solution aqueuse des palladochlorures de sodium ou de baryum, un virage de la solution du rouge-brun au rouge foncé semble indiquer un passage du palladium bivalent au palladium tétravalent ; toutefois, la cristallisation, même en atmosphère de chlore, ne nous a donné que les palladochlorures. L'impossibilité de préparer ces palladichlorures nous permet de conclure qu'à l'état solide ils auraient, dès la température ordinaire, une tension de décomposition supérieure à une atmosphère ; leur dissociation serait donc dans les limites de température considérées nécessairement irréversible et se produirait uniquement dans le sens du dégagement gazeux, s'ils étaient placés dans le vide ou dans une atmosphère privée de chlore.

Quant aux palladichlorures hydratés, tels que $\text{PdCl}^6\text{Mg}6\text{H}^2\text{O}$ que nous avons aisément obtenu en magnifiques rhomboèdres rouge vif, ils ne peuvent être déshydratés sans décomposition partielle. Pour préciser la stabilité thermique des dérivés tétravalents du palladium, nous avons dû nous adresser aux représentants anhydres parmi lesquels nous avons choisi les sels de potassium et de rubidium.

A. — Palladichlorure de potassium.

Préparation. — L'attaque du palladium par l'eau régale donne une solution rouge très foncé, assez instable qui, par addition de chlorure de potassium, fournit un précipité rouge-brun : ce n'est qu'après l'avoir séparé de ses eaux-mères et l'avoir repris à chaud par l'acide chlorhydrique concentré que l'on obtient le sel rouge cinabre, avec production de chlore et de vapeurs nitreuses.

En effet, comme dans le cas du platine, il se forme toujours une petite quantité de complexe nitrosé, de formule $\text{PdCl}^4_2\text{NOCl}$ et qui, comme $\text{PtCl}^4_2\text{NOCl}$, ne s'élimine avec

difficulté qu'après plusieurs additions d'acide chlorhydrique et évaporations à sec.

Pour éviter cet inconvénient, d'ailleurs moins important avec une eau régale très riche en acide chlorhydrique, la mousse de palladium était de préférence dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré saturé à refus de chlore : la dissolution est assez rapide moyennant une agitation fréquente. La solution rouge foncé était filtrée sur coton d'amiante ; on lui ajoutait immédiatement une solution de chlorure de potassium et on saturait à nouveau de chlore : le palladichlorure précipité était séparé de ses eaux-mères, vigoureusement essoré, lavé d'abord avec de l'eau chargée de chlorure, puis plusieurs fois avec un mélange d'eau et d'alcool, enfin rapidement avec un peu d'eau, pour éliminer tout le chlorure dont il était imprégné.

On avait alors le sel connu, en octaèdres rouge cinabre à froid, presque noirs à chaud, isomorphes des iridi- et platichlorures.

Dissociation. — Dans un premier essai où ne nous attendant pas à la décomposition pour une température inférieure à 300°, nous avons chauffé aux environs de cette température pour chasser les dernières traces de gaz et de vapeur d'eau, nous obtînmes un produit jaune verdâtre que nous reconnûmes pour le palladochlorure. Nous utilisâmes alors un bain d'huile, le four électrique n'assurant une régulation suffisante de température qu'à partir de 300° ; la température était directement lue sur un thermomètre à mercure.

La décomposition commence avant 170° ; elle est bien réversible, tout le chlore dégagé étant réabsorbé à condition que le refroidissement progressif soit très lent. La tension est d'une atmosphère à 277°. Le tableau II réunit les tensions observées.

Discussion des résultats. — Aucune mesure de tension n'a été faite au delà de 280° et il n'apparaît pas de phase liquide dans le système ainsi que le prouve l'examen du produit après

TABLEAU II



Températures en degrés C	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
172,5	445,5	8,2
183	456	19,3
189	462	25,7
193	466	34,3
198,5	471,5	46,4
203	476	56,4
209	482	72,8
215	488	92,9
220,5	493,5	115
231	504	173
236	509	213
244	517	287
249	522	340
255	528	415
264	537	545
266	539	578
274,5	547,5	712
276	549	743
280	553	863

refroidissement rapide. Seul se trouve dans la nacelle, en présence du palladichlorure non dissocié, le palladochlorure formé par décomposition : le produit de la réaction, repris par très peu d'eau, donne en effet une solution rouge-brun dont nous avons eu par cristallisation de belles aiguilles quadratiques et dont nous avons précipité ensuite le palladichlorure en la saturant de chlore. La réaction d'équilibre peut donc se schématiser par l'équation :



En dehors des premières valeurs un peu faibles, la courbe d'équilibre (fig. 5) construite avec les mêmes ordonnées que précédemment est régulière et très sensiblement une droite. Elle donne pour la température normale de dissociation $T = 277^\circ + 273$ et son coefficient angulaire fournit pour la chaleur moléculaire de réaction la valeur $Q = 18$ cal.

B. — Palladichlorure de rubidium.

Préparation. — Gutbier et Krell ⁽¹⁾ le préparaient en saturant de chlore une solution aqueuse de palladochlorure, obtenu par union directe du chlorure de rubidium et chlorure palladeux. Notre préparation fut analogue à celle du sel de potassium : la solution rouge du palladium dans l'acide chlorhydrique chargé de chlore fut additionnée d'une solution aqueuse de chlorure de rubidium et de nouveau saturée de chlore. Le précipité jaune obtenu est fort peu soluble à froid dans l'eau, avec une coloration jaune rappelant celle des solutions diluées des plati- et iridi-chlorures ; à l'ébullition, la solution vire rapidement au rouge-brun, par hydrolyse en palladochlorure. Le précipité fut lavé soigneusement à l'eau pour éliminer les dernières traces de chlorure alcalin, essoré et enfin séché à l'étuve : c'est alors une poudre, orangé jaune à froid, rouge orangé à chaud, formée de petits octaèdres réguliers, isomorphes des sels correspondants de l'iridium et du platine. Nous avons observé que le sel chauffé à l'air vers 300° perd du chlore et se transforme en palladochlorure, qui fond à température assez basse (avant 500°) et cristallise au refroidissement en fines aiguilles jaune verdâtre.

Analyse. — Pour PdCl^6Rb^2 : Cl^2 volatil. Calc. : 28,92 o/o. Trouvé : 29,12 o/o, 29,49 o/o.

Dissociation. — Le sel de rubidium est plus stable que le sel de potassium ; la décomposition, parfaitement réversible, ne commence que vers 200° et la pression de chlore est d'une atmosphère à 338°.

Les tensions observées sont rassemblées dans le tableau III.

Critique des résultats. — L'examen du produit après refroidissement rapide montre qu'aucune phase liquide n'est apparue dans le système dans la zone de température où les

(1) *Ber. Chem. Gesell.*, 38 (1905), 2385.

TABLEAU III



Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
215	488	11,3
222	495	18,5
230	503	25,7
242	515	34,4
261	534	67,9
270	543	95,3
279	552	116
293	566	211
299	572	248
303	576	281
310	583	334
313	586	362
317	590	418
319	592	451
324	597	500
329	602	577
335	608	655
337	610	745
338	611	779

mesures ont été faites. Le produit de la réaction, repris par l'eau, laisse un résidu de palladichlorure non décomposé et donne une solution rouge-brun, abandonnant à la cristallisation des aiguilles jaune verdâtre. Comme pour le sel analogue de potassium, ce sont des cristaux du système quadratique, en prismes carrés allongés suivant l'axe quaternaire, ou en tables allongées suivant le même axe mais aplaties suivant une face du prisme et terminées par des facettes d'octaèdre qui tronqueraient les sommets du prisme. Les arêtes communes des deux faces de cet octaèdre, vues en projection sur une face (au microscope) font un angle de 59° avec l'axe quaternaire. Groupement fréquent de deux cristaux symétriques par rapport au plan d'accrolement qui est perpendiculaire à une face du prisme et fait avec l'axe quaternaire un angle de 39° environ.

Clivage facile, perpendiculaire à l'axe quaternaire ; stries parallèles à cet axe. Biréfringence forte, négative. Polychroïsme intense : vert clair avec la vibration n_p , orangé brun avec n_g » ⁽¹⁾.

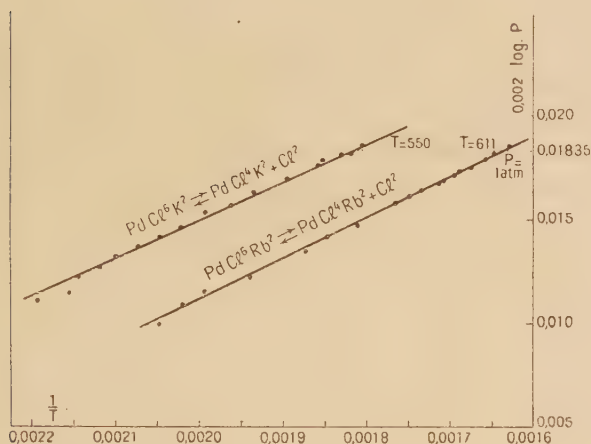


Fig. 5.
Dissociation des palladichlorures.

De cet examen du produit, il résulte que la transformation se fait suivant l'équation :



Le diagramme d'équilibre est très sensiblement une droite (fig. 5). La détermination de son coefficient angulaire fixe la chaleur moléculaire de réaction à la valeur :

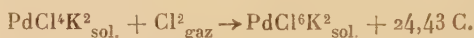
$$Q = 20 \text{ Cal.}$$

⁽¹⁾ Nous prions M. l'Abbé Gaudefroy, professeur de minéralogie à l'Institut Catholique, qui a bien voulu examiner au point de vue cristalllographique la plupart de nos produits, de daigner trouver ici l'expression de notre vive gratitude.

§ III. — PALLADOCHLORURES

A. — Palladochlorure de potassium.

Préparation. — On évapora doucement au bain de sable une solution de chlorure palladeux en présence d'une quantité équimoléculaire de chlorure de potassium. Par refroidissement de la solution rouge-brun, on obtint de fines aiguilles prismatiques du système quadratique, polychroïques (rouge-brun dans la direction de l'axe, jaune verdâtre dans les autres directions). Mais les cristaux bien qu'anhydres sont difficiles à dessécher complètement sans décomposition, un peu de chlore s'éliminant en effet sous forme d'acide chlorhydrique vers 110° (1). Pour obvier à cet inconvénient, on préféra par la suite préparer la palladochlorure à partir du palladochlorure; Berthelot (2) donne en effet les chaleurs de réaction suivantes :



d'où l'on déduit que le palladichlorure doit se décomposer en palladochlorure, sauf s'il se produit des réactions secondaires. De fait, nous avons vérifié que la décomposition du palladichlorure a bien lieu selon le mode prévu et conduit au palladochlorure.

Dès lors, on chauffait vers 300° jusqu'à poids constant, en faisant le vide, du palladichlorure de potassium facile à débarrasser d'un excès de chlorure alcalin et à dessécher; cette méthode avait l'avantage de donner rapidement un produit pur.

Après pulvérisation, on avait un corps jaune verdâtre.

Dissociation. — L'essai de décomposition thermique du

(1) *Cours de Moissan*, 5, 874.

(2) *Thermochimie*, 2, 388.

palladochlorure nous en montra immédiatement la très grande stabilité, puisqu'à 758° la tension n'est que 5 mm. 8 alors qu'à la même température le chlorure palladeux présente une tension de décomposition de 100 mm. ; d'autre part, une augmentation de température assez considérable n'amène qu'une faible variation de pression. L'examen du produit après refroidissement rapide montra qu'il y avait eu fusion du complexe; la détermination exacte du point de fusion permit de le fixer à 524° : l'apparition d'une phase liquide à température aussi basse explique bien la faible valeur des tensions observées et leur lent accroissement avec la température.

B. — Palladochlorure de baryum.

Pour préciser davantage la question de la stabilité relative des palladochlorures vis-à-vis du chlorure palladeux, nous nous sommes adressés au sel de baryum, que nous croyions devoir fondre à température plus élevée et donner des tensions plus facilement comparables.

TABLEAU IV

Analyse n°	1	2	3	Calculé pour $\text{PdCl}^2\text{Ba } 3 \text{H}^2\text{O}$
Poids de sel en g { hydrate { anhydre	0,5740 0,5086	1,3726 1,2026	3,3918 2,9582	439,9 385,9
Eau	0,0654	0,1700	0,4336	54
Eau o/o.	11,40	12,38	12,78	12,28

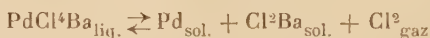
Préparation. — Une solution chlorhydrique de chlorure palladeux fut lentement évaporée au bain de sable en pré-

sence d'une quantité équimoléculaire de chlorure de baryum. Pour séparer des produits non combinés, on reprit par l'alcool absolu qui solubilise le palladochlorure seul. Par cristallisation dans l'eau celui-ci donne de longues aiguilles prismatiques, polychroïques, répondant à la formule $\text{PdCl}^4\text{Ba}3\text{H}^2\text{O}$ (cf. tableau IV).

« Toutes ces aiguilles sont doubles, formées de deux cristaux symétriquement orientés par rapport au plan d'association qui est parallèle à la direction de l'allongement. La section est rectangulaire, le plan d'accolement est parallèle à l'une des faces. L'une des directions d'extinction des deux cristaux est voisine de la trace du plan d'accolement, pas confondue avec elle. La section perpendiculaire au plan d'accolement et dirigée suivant l'allongement comme lui est un plan de symétrie optique. Il semble que ces cristaux soient monocliniques et que leur plan de symétrie est perpendiculaire au plan d'accolement ».

La poudre du produit déshydraté est jaune verdâtre.

Dissociation. — La décomposition parfaitement réversible commence vers 600° ; la transformation se fait suivant l'équation :

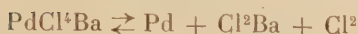


Le palladochlorure de baryum fond en effet avant le commencement de la dissociation, à 553° ; malgré l'apparition de cette phase liquide, le diagramme d'équilibre est sensiblement une droite, fort peu inclinée sur l'axe des abscisses (fig. 2).

Les tensions mesurées jusqu'à 790° sont réunies dans le tableau V : un simple examen montre immédiatement qu'elles sont inférieures à celles du chlorure palladeux aux mêmes températures, celui-ci étant également fondu.

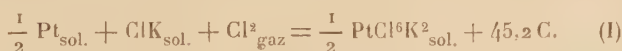
L'étude des composés chlorés du palladium nous a permis de déterminer l'ordre de leur stabilité thermique ; celle-ci va en décroissant dans l'ordre suivant : palladochlorures de

TABLEAU V



Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
673	946	26,3
674	947	26,4
691	964	32,5
713	986	41,4
719	992	45,3
746	1 019	64,8
755	1 029	70,2
765	1 038	79,1
788	1 061	95,4
790	1 063	99,6

potassium, de baryum, chlorure palladeux, palladichlorures de rubidium et de potassium. Or il est loin d'en être de même pour les composés du platine ; G. Gire ⁽¹⁾ a en effet démontré que le platichlorure de potassium est plus stable que le platochlorure puisque ce dernier chauffé dans le vide donne le platichlorure, après s'être partiellement décomposé. L'explication de cette différence radicale semble pouvoir se prendre dans la comparaison des chaleurs de formation des divers complexes. La thermochimie de Berthelot (II, 383 et 388) donne en effet :



L'ordre de ces chaleurs de réaction doit se conserver aux températures où les sels se dissocient; puisqu'ils ont les mêmes constitutions, les variations des chaleurs spécifiques

(1) *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 203.

doivent être non seulement de même sens, mais sensiblement de même grandeur. On voit donc qu'il fallait s'attendre à une décomposition du palladichlorure en palladochlorure, puisque la différence des chaleurs de réaction III et IV est considérable : 14 C.

Au contraire, l'expérience seule pouvait préciser le mode de décomposition du platichlorure, la différence des effets thermiques I et II étant très faible (0,6 C.) et de l'ordre des erreurs expérimentales dans les déterminations calorimétriques, exigeant plusieurs réactions.

L'analogie habituelle entre les composés de potassium et ceux de rubidium peut nous permettre d'étendre cette explication au palladichlorure de rubidium, pour lequel nous ne possédons aucune donnée thermique.

CHAPITRE III

CHLOROSELS D'OSMIUM

Aucune donnée thermique ne permettait de connaître *a priori* la stabilité des chlorosels d'osmium : on savait seulement que l'osmichlorure de potassium chauffé se dissocie en métal, chlore et chlorure de potassium. Ils se préparent assez aisément par synthèse directe, la seule difficulté résidant dans la grande oxydabilité de l'osmium.

§ 1. — OSMICHLORURE DE POTASSIUM

Préparation. — La synthèse directe, conduite avec certaines précautions, donne l'osmichlorure : il suffit de chauffer, sans dépasser le rouge sombre, un mélange intime de noir d'osmium et de chlorure de potassium d'abord dans un courant d'hydrogène pour réduire les oxydes formés (le noir d'osmium s'oxyde en effet dès la température ordinaire ⁽¹⁾), puis dans un courant de chlore bien sec. Mais la faible solubilité du complexe dans l'eau froide, l'hydrolyse que subissent ses solutions aqueuses jaune citron, lentement dès la température ordinaire, rapidement à chaud, rendent très difficiles la séparation du sel formé d'avec le métal non attaqué et la purification ultérieure.

Il est de beaucoup préférable de l'obtenir par double décomposition à partir du sel de sodium : nous faisons donc la chloruration du mélange osmium-chlorure de sodium ; la masse obtenue était reprise par l'alcool étendu d'eau ; après

(1) DEVILLE et DEBRAY, *C. R.*, 87 (1878), 441.

filtration, la solution était lentement additionnée d'une solution de chlorure de potassium. Le précipité, décanté, était soigneusement lavé plusieurs fois à l'alcool étendu d'eau pour éliminer le chlorure alcalin en excès, essoré et séché.

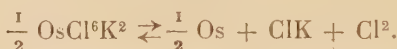
L'osmichlorure se présente alors en octaèdres rouge foncé, isomorphes des sels analogues de platine, palladium et iridium.

La poudre en est rouge carmin.

Dissociation. — La décomposition, réversible, commence vers 600°; la pression atmosphérique est atteinte à 855°.

Nous avons mesuré jusqu'à 858° les tensions d'équilibre, que reproduit le tableau VI.

TABLEAU VI



Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
618	891	9,9
634	907	13,8
640	913	15,4
654	927	20,3
665	938	27,2
667	940	28,9
684	957	40,3
693	966	48,9
697	970	49,6
709	982	63,5
714	987	71,5
733	1 006	93,7
744	1 017	116
757	1 030	159
770	1 043	192
778	1 051	216
782	1 055	245
801	1 074	322
808	1 081	357
814	1 087	409
821	1 094	458
826	1 099	522
845	1 118	662
858	1 131	812

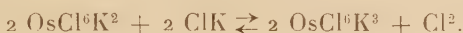
Discussion des résultats. — L'examen du produit, après refroidissement rapide, ne montra à côté de l'osmichlorure non décomposé que de l'osmium métallique, sous forme de fines lamelles noires, et du chlorure de potassium ; il ne nous fut pas possible de mettre en évidence la présence d'osmo-chlorure, que sa solubilité dans l'alcool permettait cependant de séparer de l'osmichlorure, insoluble. La formation de l'osmochlorure, si elle était possible dans les conditions de l'expérience, devrait se faire suivant la réaction :



réaction analogue à celle du chlorure de potassium sur l'iridichlorure.

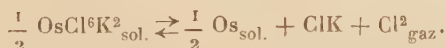
Or la transformation (I) donne des pressions de chlore nettement supérieures à celles de la décomposition étudiée, comme le montrent les quelques valeurs du tableau VII.

TABLEAU VII



<i>t</i>	T	<i>p</i> en mm. de Hg
454	727	20,6
475	748	39,2
497	770	52,1
552	825	68,6

En outre, la fusion du chlorure de potassium amène un relèvement du diagramme d'équilibre, non un abaissement. Il résulte donc que la transformation se fait suivant l'équation :



La courbe construite avec les coordonnées habituelles se compose de deux fragments de droite se coupant au point $T = 770^\circ + 273$, $P = 192$ mm., la seconde droite étant

plus relevée sur l'axe des abscisses que la première (fig. 6) : une phase liquide s'est en effet substituée à une phase solide dans le second membre de l'équation de décomposition, à la température de fusion du chlorure de potassium, trouvée ici égale à 770° , la valeur communément admise étant 772° ⁽¹⁾. Admettant que la courbe d'équilibre est une droite de part et d'autre du point anguleux, nous trouvons par le calcul des

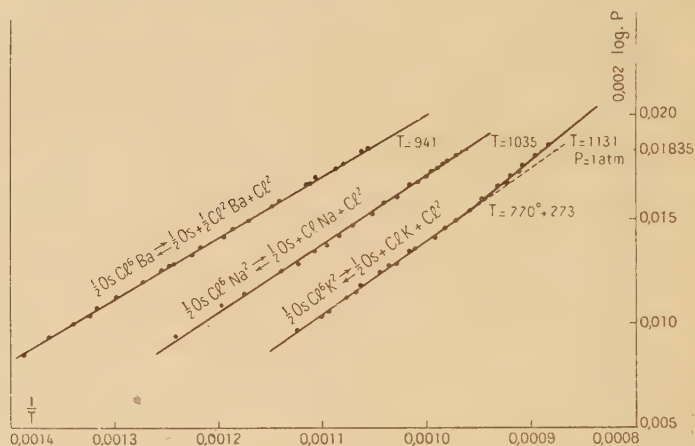


Fig. 6.
Décomposition des osmichlorures.

coefficients angulaires pour les chaleurs moléculaires avant et après fusion du chlorure de potassium :

$$Q = 35,75 \text{ C.}$$

$$Q' = 40,25 \text{ C.}$$

ce qui donne pour la chaleur de fusion d'une molécule de chlorure la valeur $Q' - Q = 4,5 \text{ C.}$ Par mesure directe, Zemczuzny et Rambach ont trouvé $4,69 \text{ C.}$ ⁽²⁾.

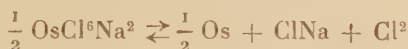
⁽¹⁾ PLATO, *Z. phys. Chem.*, 55 (1906), 735.

⁽²⁾ *Z. anorg. Chem.*, 65 (1910), 424.

§ II. — OSMICHLORURE DE SODIUM

Préparation. — La chloruration, au rouge sombre, du mélange osmium-chlorure de sodium, moyennant les précautions rappelées plus haut (réduction préalable par l'hydrogène, chlore très sec), conduit à une masse noire. Le produit de la réaction devient rouge carmin foncé à froid, rouge plus clair par absorption de l'humidité de l'air ; repris par l'alcool absolu, il donne une solution d'osmichlorure et laisse comme résidu le métal non attaqué et le chlorure de sodium en excès. Par cristallisation dans l'eau on obtient des

TABLEAU VIII

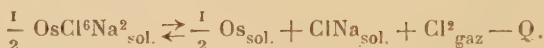


Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
532	805	8,2
562	835	18,2
578	851	24,2
604	877	39,9
616	889	50,9
629	902	66,5
640	913	82,5
650	923	99,7
659	932	121
679	952	180
689	962	218
697	970	248
700	973	265
710	983	314
718	991	353
727	1 000	406
728	1 001	412
737	1 010	478
740	1 013	493
746	1 019	542
747	1 020	583
756	1 029	684
760	1 033	738

gros cristaux orthorhombiques, rouge orangé, répondant à la formule $\text{OsCl}_6\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$, qui perdent facilement leur eau à l'étuve. La poudre du produit déshydraté, rouge orangé, est très hygroscopique : il est donc nécessaire de l'introduire immédiatement dans l'appareil à dissociation.

Dissociation. — La décomposition commence vers 500° ; la tension d'équilibre est très rapidement atteinte et par refroidissement progressif assez lent tout le chlore dégagé est réabsorbé : la réaction est donc parfaitement réversible. La tension est normale à 762° environ ; toute la série des mesures se trouve consignée dans le tableau VIII.

Discussion des résultats. — L'examen du produit après refroidissement brutal ne montre à côté du complexe non décomposé que l'osmium métallique et du chlorure de sodium ; nous n'avons pas trouvé de complexe de valence inférieure. La transformation s'effectue donc suivant l'équation :



Aucune mesure de tension n'a été faite au delà de 760° ; il n'apparaît donc pas de phase liquide dans le système et, de fait, le diagramme d'équilibre est très sensiblement une droite, sans point anguleux (fig. 6). Le coefficient angulaire donne pour la chaleur moléculaire de réaction la valeur $Q = 34,25 \text{ C.}$

§ III. — OSMICHLORURE DE BARYUM

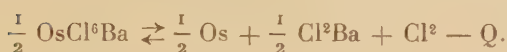
Préparation. — Le sel fut préparé suivant le procédé général : un mélange intime de noir d'osmium et de chlorure de baryum préalablement déshydraté fut soumis à l'action d'un courant d'hydrogène, puis d'un courant de chlore bien sec. Dans ces conditions, l'attaque se produit bien à 350° . La masse fut reprise par l'alcool absolu qui dissout le

complexe et sépare du métal non attaqué et du chlorure de baryum en excès. La solution alcoolique évaporée laisse des cristaux rouge orangé dont la poudre orangée à froid devient rouge foncé à chaud, orangé brun par hydratation à l'air humide.

La solution aqueuse, partiellement hydrolysée dès la température ordinaire, donne par concentration des cristaux allongés polychroïques, de jaune clair à orangé brun, probablement orthorhombiques; le plan des axes optiques en est perpendiculaire à la direction d'allongement.

Dissociation. — La décomposition se fait à température

TABLEAU IX



Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
446	719	6,1
460	733	8,4
482	755	14,1
485	758	15,9
500	773	23,5
511	784	31,5
523	796	42,7
528	801	46,6
530	803	49,3
542	815	62,5
547	820	74,2
562	835	93,3
569	842	119,6
581	854	144,4
597	870	203
603	876	239
623	896	360
624	897	362
629	902	395
647	920	530
652	925	562
653	926	571
668	941	776
674	947	825

plus basse que pour le sel de sodium : elle commence vers 430° ; elle est réversible et la tension est normale à 668° C.

Le tableau IX rassemble les résultats expérimentaux.

Discussion des résultats. — L'examen du produit après dissociation montre qu'il n'est apparu aucune phase liquide dans le système ; à côté du complexe non décomposé, il n'y a que le métal et le chlorure de baryum. Le schéma de la transformation est donc :



Le diagramme d'équilibre est une droite très régulière dont le coefficient angulaire donne pour la chaleur de réaction par molécule-gramme de chlore dégagé :

$$Q = 30,25 \text{ Cal. (fig. 6).}$$

CHAPITRE IV

CHLOROSELS D'IRIDIUM

En 1925, L. Wöhler et P. Balz ⁽¹⁾ étudièrent l'influence de la température sur la formation et la décomposition des complexes chlorés de l'iridium et du platine avec le chlorure de sodium. Leur technique consistait à envoyer un courant de chlore sous pression atmosphérique sur des mélanges des métaux précieux avec le chlorure alcalin ou sur les chlorosels; pour stabiliser les produits formés, ils les refroidissaient brusquement en projetant les nacelles où se faisait l'attaque dans du tétrachlorure de carbone. L'examen des produits de réaction leur montra que pour les complexes sodés, ceux où le platinoïde possède la valence inférieure (2 pour le platine, 3 pour l'iridium) étaient plus stables que ceux de valence 4. Voici d'ailleurs un bref résumé de leurs résultats expérimentaux.

Système Pt — ClNa — Cl².

Le platichlorure est stable jusqu'à 705°; le dégagement de chlore commence à 710°; la quantité de chlore fixée au métal correspond alors à la valence 3, sans qu'il soit possible toutefois d'obtenir avec le chlorure de césium le précipité vert foncé de PtCl_3Cs^2 : il s'agit donc d'un mélange équimoléculaire de plati- et de platochlorure de sodium. A 800°, la composition correspond à la formule PtCl_4Na^2 mais ce n'est qu'à 900° que le platine métallique apparaît.

⁽¹⁾ *Z. Anorg. Chem.*, **149** (1925), 353.

Système Ir — ClNa — Cl².

Il donne des résultats analogues. L'iridichlorure de sodium est stable jusqu'à 670° ; au-dessus il se décompose, avec fusion à 730°, précédée par la formation de « suintements » et « d'agglomérés ». A 750°, la teneur en chlore volatil fixé à l'iridium correspond à la formule IrCl^6Na^3 : des cristaux en sont d'ailleurs obtenus par cristallisation dans l'eau après refroidissement brusque. Ce n'est qu'à 950° - 1 000° que l'iridium métallique apparaît. La transformation se fait suivant l'équation :



le trichlorure d'iridium pouvant se décomposer à son tour successivement en bichlorure, monochlorure, métal d'une part, chlore de l'autre.

Dans les deux cas, un excès de chlorure alcalin favorise l'obtention de tensions plus élevées.

Se fondant sur ces observations expérimentales, L. Vöhler et P. Balz mirent en doute les résultats de G. Gire ⁽¹⁾ concernant le platichlorure de baryum et l'iridichlorure de potassium. Ils écrivent en effet : « Les tensions de chlore de PtCl^6Ba et IrCl^6K^2 ont été récemment mesurées entre 570° et 850° par Gire. A partir des tensions, les chaleurs de dissociation ont été calculées, avec l'hypothèse que ces sels se décomposent en constituant un système complet, c'est-à-dire qu'à chaque température ils forment un système bien défini, donnent donc des tensions absolument fixes et se décomposent avec formation directe de platine métallique, de chlore et de chlorure de baryum d'une part, d'iridium métallique, de chlore et de chlorure de potassium de l'autre. D'après les recherches suivantes (dont le résumé a été donné plus haut), cette hypothèse ne se vérifie pas, pour autant que, de la

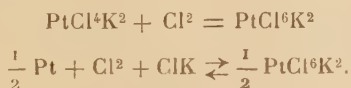
(1) G. GIRE, *C. R.*, **174** (1922), 1700 et **176** (1923), 241.

manière de se comporter des sels de sodium, on puisse tirer des conclusions analogues pour le sel de potassium de Ir^{IV} et le sel de baryum de Pt^{IV} . Au contraire par dissociation se forment immédiatement les complexes du platine bivalent et de l'iridium trivalent qui, très au-dessus des températures de recherche de Gire, donnent le métal libre ».

Avec la bivarience des systèmes étudiés, la stabilité plus grande des complexes de valence inférieure, comme cela a lieu pour les chlorures simples, constitue la conclusion essentielle des chimistes allemands.

Cette stabilité plus grande existe certainement pour les complexes du palladium : nous avons pu en effet montrer que les palladichlorures de potassium et de rubidium se décomposent d'abord en palladochlorures et chlore ; cette différence de stabilité se retrouve d'ailleurs pour les chlorures simples, puisque Cl^4Pd n'existe peut-être qu'en solution chlorhydrique, alors que Cl^2Pd est très facilement isolé.

Il n'en est pas de même pour le platine : en premier lieu, Cl^4Pt se prépare sans grande difficulté ; mais surtout, l'extension aux platichlorures des résultats observés pour le sel de sodium se trouve controuvée par l'essai de dissociation de PtCl^4K^2 , essai inconnu des auteurs au moment de la publication de leur mémoire ⁽¹⁾. En effet, le platochlorure chauffé en vase clos se décompose d'abord suivant l'équation $\text{PtCl}^4\text{K}^2 = \text{Pt} + \text{Cl}^2 + 2\text{ClK}$ et les produits de décomposition réagissent pour donner le platichlorure suivant l'une ou l'autre des équations :



Cette expérience est par ailleurs confirmée par l'essai intéressant de M. Delépine ⁽²⁾ sur la réduction comparée du

⁽¹⁾ G. GIRE, *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 203.

⁽²⁾ M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, [9], 7 (1917), 280.

platichlorure et de l'iridichlorure de potassium par l'hydrogène : il marque aussi une différence très nette au point de vue stabilité entre les complexes du platine et de l'iridium. L'iridichlorure est réduit d'abord en iridochlorure, puis à température plus élevée, ce dernier est réduit en iridium, acide chlorhydrique et chlorure de potassium ; au contraire, le platichlorure est attaqué à 160° et, en quelques heures, la réduction est totale, selon l'équation $\text{PtCl}^6\text{K}^2 + 2\text{H}^2 = \text{Pt} + 4\text{ClH} + 2\text{ClK}$: il n'y a pas de stade intermédiaire et le platochlorure ne semble pas se former ou s'il se forme il est aussitôt détruit. La réduction en milieu aqueux par le cobalt pulvérulent donne des résultats comparables : pas d'étape intermédiaire évidente pour le platichlorure, deux phases de vitesses très différentes pour l'iridichlorure (transformation rapide en iridochlorure, réduction très lente de ce dernier)⁽¹⁾.

Quant au platichlorure de sodium, il a d'après les recherches de G. Gire une tension de chlore égale à une atmosphère à 717°, chiffre voisin de celui qu'indiquent L. Wöhler et P. Balz pour une perte de chlore dans un courant de ce gaz ; par ailleurs, l'allure régulière du diagramme d'équilibre, la valeur classique du rapport $\frac{Q}{T}$ (0,034) semblent bien confirmer la monovariance du système.

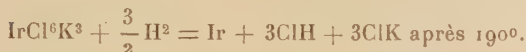
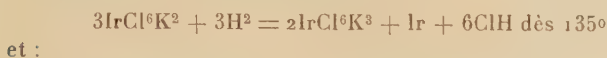
Les mêmes remarques valent pour PtCl^6Ba (température normale de dissociation : 676°, $\frac{Q}{T} = 0,0317$). Enfin, les auteurs signalent qu'au-dessus de 710° « le platine commence à se volatiliser sous forme de chlorure d'une façon sensible », ce qui nous paraît supposer une production préalable de platine métallique, puisqu'on peut difficilement admettre la formation de ce chlorure directement à partir de :



Les iridichlorures se trouvent dans une situation diffé-

(1) G. GIRE, *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 387.

rente ; Cl^4Ir n'est pas plus isolé que Cl^4Pd ; leur réduction par l'hydrogène se fait en deux étapes :



Il reste toutefois un certain nombre de difficultés : d'après les savants allemands, le métal libre n'apparaît qu'entre 950° - $1\ 000^\circ$. Or, dans un travail antérieur, L. Wöhler et Streicher ⁽¹⁾ ont donné les températures normales de dissociation suivantes :

Cl^3Ir .		763°
Cl^2Ir .		773°
ClIr .		799°

Ces valeurs ont été sensiblement confirmées par H. Rémy ⁽²⁾. Dès lors, même si l'on opère dans un courant de chlore sous pression atmosphérique, dès 800° l'iridium métallique doit apparaître à côté de IrCl^6Na^3 . C'est du moins ce qu'observa M. Delépine ⁽³⁾ dans la chloruration de l'iridium. « A 800° , en une demi-heure, le chlorure préalablement formé se dissocie au point de ne retenir que quelques centièmes de chlore, qui ont d'ailleurs pu se fixer pendant le temps nécessaire à l'extraction de la nacelle, laquelle s'est trouvée forcément pendant un instant aux températures de chloruration active ».

D'autre part, si l'équation $3\text{IrCl}^6\text{Na}^2 = 2\text{IrCl}^6\text{Na}^3 + \text{Cl}^3\text{Ir} + \frac{3}{2}\text{Cl}^2$ peut représenter le bilan global d'une série de réactions, il semble difficile de penser qu'elle traduise une réaction réelle et qu'en particulier la formation de IrCl^6Na^3 soit immédiate.

Ces difficultés nous ont amené à reprendre l'étude des

⁽¹⁾ *Ber. Dtsch. Chem. Gesell.*, **46** (1913), 1577.

⁽²⁾ H. RÉMY, *Z. Anorg. Chem.*, **137** (1924), 365.

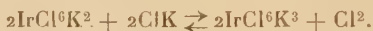
⁽³⁾ *Ann. Chem.*, [9], **7** (1917), 306.

complexes chlorés de l'iridium, suivant notre technique habituelle : chauffage en vase clos et détermination des pressions d'équilibre. Nous avons examiné rapidement le cas de l'iridite et de l'irido-chlorure de potassium ; l'analogie habituelle des sels de rubidium et de potassium nous a incité à mesurer les tensions de l'iridichlorure de rubidium ; enfin, pour en bien préciser le mécanisme, nous avons repris l'étude de la décomposition thermique des complexes de sodium.

§ 1. — SELS DE POTASSIUM

A. — Iridichlorure de potassium.

Préparation. — La faible solubilité de ce sel dans l'eau rendant la purification difficile après une synthèse directe, nous avons préféré le préparer par double décomposition entre le complexe sodique correspondant et le chlorure de potassium. Il faut ensuite avoir soin d'éliminer tout excès de chlorure alcalin pour éviter la formation de l'iridochlorure suivant la réaction :



Pour cela, le précipité fut soigneusement essoré, lavé plusieurs fois avec un mélange d'alcool et d'eau, puis rapidement dans une petite quantité d'eau ; desséché à l'étuve, il se présente en octaèdres réguliers presque noirs : la poudre en est rouge-brun.

Dissociation et critique des résultats. — L'observation de quelques tensions d'équilibre nous montra, aux erreurs d'expérience près, une concordance satisfaisante avec les résultats de G. Gire ; nous pûmes également constater que l'état d'équilibre est assez vite atteint (au bout de 3 ou 4 heures, pour les pressions supérieures à 300 mm.).

A 840°, l'équilibre étant établi, le tube à réaction fut retiré rapidement du four et refroidi brutalement par jet d'eau

froide : les produits en équilibre étaient ainsi stabilisés aussi bien que possible.

Le résidu de la réaction présente un aspect grenu ; une partie, reprise par une grande quantité d'eau chaude, laisse un résidu métallique, contenant toutefois 1 o/o environ de chlore fixé au métal dans la zone de chloruration active au cours du refroidissement. Ce résultat était prévisible *a priori*, puisque aux mêmes températures les tensions de dissociation du complexe sont nettement inférieures à celles des chlorures :

$$\left\{ \begin{array}{l} tn = 830^{\circ} \text{ pour } \text{IrCl}^6\text{K}^3 \\ tn = 799^{\circ} \text{ pour } \text{ClIr}. \end{array} \right.$$

Le résidu insoluble est donc de l'iridium métallique, enrobé dans les plaques brillantes de chlorure de potassium solidifié après fusion.

A côté du complexe non décomposé, il ne fut pas possible de mettre en évidence l'iridochlorure, malgré une assez grande différence de solubilité : l'iridichlorure est en effet 6 ou 7 fois moins soluble que l'iridochlorure. D'ailleurs, la formation de ce dernier sel, si elle était possible, devrait avoir lieu suivant une réaction du type cité plus haut, c'est-à-dire :

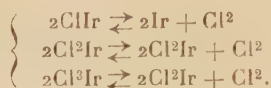


puisque les valeurs des tensions observées ne permettent pas d'admettre la production du trichlorure d'iridium et une combinaison du genre :

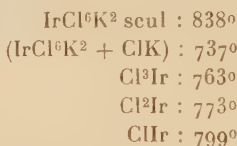


En outre, la formation d'iridochlorure suivant la réaction (1) devrait conduire à des tensions d'équilibre sensiblement égales pour la dissociation de l'iridichlorure seul d'une part, du mélange iridichlorure-chlorure de potassium de l'autre, ou du moins, puisque l'iridium métallique pourrait alors subir une certaine chloruration, être intermédiaires

entre les tensions du système I et celles de l'un ou l'autre des équilibres :



Or cela n'a pas lieu comme le montrent les températures normales de dissociation :



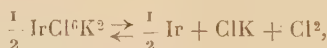
Dans ce cas, il faudrait encore rendre compte du fait que le diagramme d'équilibre, à la température de fusion du chlorure de potassium, subit un brusque relèvement, alors que, pour le système I, il présente en fait un abaissement.

Si l'on admettait enfin une réaction du type :



il resterait également à expliquer l'existence du point anguleux de la courbe d'équilibre.

En résumé, nous admettrons avec G. Gire que la décomposition de l'iridochlorure de potassium a lieu selon la réaction :



sans production d'iridochlorure.

B. — Iridochlorure de potassium.

Préparation. — L'iridochlorure de potassium fut préparé suivant la méthode de Vezès (1) en traitant au bain-marie l'iri-

(1) *C. R.*, 146 (1908), 1392.

dichlorure en suspension dans l'eau par la quantité calculée d'oxalate neutre de potassium. Les solutions rouges à reflets verdâtres, chargées de chlorure de potassium ou d'acide chlorhydrique pour éviter la formation de l'aquo-sel, laissent déposer par concentration des cristaux quadratiques de $\text{IrCl}_6\text{K}^3\text{H}_2\text{O}$, de couleurs très variables avec leurs dimensions, tels que les a décrits M. Delépine (¹). Déshydraté à l'étuve et pulvérisé, l'iridochlorure est vert olive pâle.

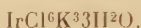
Dissociation et critique des résultats. — La décomposition commence vers 600° : l'iridochlorure semble presque aussi stable que l'iridichlorure mais la grande différence entre les deux sels réside surtout dans ce fait que les tensions s'établissent très lentement pour l'iridochlorure, à tel point que nous avons interrompu nos expériences à plusieurs reprises pour vérifier l'étanchéité de l'appareil. C'est ainsi qu'après avoir chauffé pendant plus de 48 heures à 820°, nous avons observé une pression de chlore de 400 mm. environ, mais l'équilibre n'était pas atteint, malgré la durée du chauffage à température élevée et la tension continuait à croître d'une manière très lente.

Désespérant d'obtenir des valeurs fixes, correspondant à des équilibres vraiment atteints, nous avons alors refroidi brusquement, afin d'examiner le produit de la réaction : nous avons eu soin évidemment de faire toutes nos observations en températures croissantes. Le produit, repris par une grande quantité d'eau, laisse un résidu d'iridium métallique à éclat très vif, sous forme de petites particules agglomérées. Quant à la solution, elle est rouge foncé et semble contenir autre chose que l'iridochlorure. De fait, après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique exempt de chlore, nous avons obtenu rapidement, par cristallisation sous vide sulfurique, une assez grande quantité d'octaèdres réguliers, noirs, d'iridichlorure. L'abondance de ces cristaux ne permet pas de

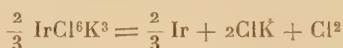
(¹) *Ann. Chim.* [9], 7 (1917), 277.

leur attribuer comme cause de formation l'action du chlore pendant le refroidissement rapide : il y a eu production pendant le temps de chauffage en vase clos.

Tout l'iridochlorure n'a pas été cependant transformé en iridichlorure puisque les eaux-mères, débarrassées des cristaux octaédriques et additionnées de chlorure de potassium, nous ont fourni des tablettes quadratiques de :



Comment expliquer ces résultats en apparence contradictoires ? Le fait essentiel dans la décomposition thermique de l'iridochlorure nous semble être la lenteur avec laquelle s'établissent des pressions de chlore : après 3 jours de chauffage à 603°, la tension très lentement croissante n'est que de 5 mm. 3 ; après 48 heures à 820°, la tension de 400 mm. croît encore : il semble impossible d'atteindre une tension fixe d'équilibre ou plus exactement, il paraît ne pas y avoir d'équilibre. La réaction en vase clos ne serait donc pas simple et ne pourrait pas se schématiser par l'équation unique :



mais il y aurait plusieurs réactions simultanées.

La décomposition de l'iridochlorure commence à une température sensiblement égale à celle de l'iridichlorure ; elle est très lente, de même qu'est lente la réduction par le cobalt en solution aqueuse ; elle se produirait suivant la réaction précédente et donnerait donc de l'iridium métallique, du chlorure de potassium et du chlore. Ce dernier peut alors réagir sur l'iridium et le chlorure de potassium-pour donner l'iridichlorure, cette réaction pouvant d'ailleurs être retardée ou contrariée par l'action du chlorure de potassium sur le complexe tétravalent.

L'existence simultanée de ces diverses réactions, jointe à l'hypothèse de vitesses probablement différentes pour ces réactions permettrait de rendre compte de la difficulté d'ob-

tenir des tensions fixes, même après un chauffage prolongé. En conséquence, si avant 190° la stabilité de l'iridochlorure de potassium vis-à-vis de l'hydrogène est nettement plus grande que celle de l'iridichlorure, la stabilité thermique des deux sels semble très proche : le complexe tétravalent serait toutefois aux températures de dissociation légèrement plus stable que le complexe trivalent.

§ II. — IRIDICHLORURE DE RUBIDIUM

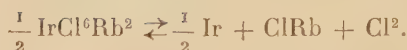
Préparation. — Comme le sel analogue de potassium, il fut préparé par double décomposition entre le chlorure de rubidium et l'iridichlorure de sodium. Le précipité rouge-brun, fort peu soluble dans l'eau (1 : 1.800) put être lavé à l'eau pour éliminer les chlorures alcalins : il est constitué par de petits octaèdres réguliers. Desséché à l'étuve, il fut introduit dans l'appareil.

Dissociation. — La décomposition commence vers 600°, un peu plus haut que celle de l'iridichlorure de potassium ; elle est parfaitement réversible et un refroidissement, même assez rapide, fait réabsorber tout le chlore dégagé, tout au moins avant la fusion du chlorure de rubidium.

Les tensions observées sont consignées dans la tableau X.

Critique des résultats. — Le produit sorti du tube à dissocier après refroidissement rapide à partir de 880° est repris par très peu d'eau : il donne alors une solution ne renfermant que du chlorure de rubidium. Une partie du résidu fut reprise par une quantité d'eau chaude suffisant à solubiliser les complexes d'iridium ; nous avons alors un résidu insoluble, sous forme de particules très brillantes, qui est l'iridium métallique, car les chlorures d'iridium ne peuvent se former, les tensions de l'iridichlorure étant nettement inférieures aux mêmes températures à celles des chlorures : il y a toutefois quelques traces de chlore fixé par le métal pendant

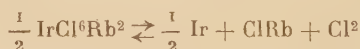
TABLEAU X



Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
619	892	5,1
649	922	9,3
668	941	12,0
680	953	15,6
691	964	21,9
709	982	29,2
729	1 002	48,4
742	1 015	65,8
762	1 035	93
789	1 062	151
819	1 092	250
835	1 108	348
847	1 120	406
854	1 127	473
866	1 139	573
875	1 148	663
878	1 151	716
880	1 153	760

le refroidissement qui, si rapide qu'il soit, laisse le système dans la zone de chloruration active pendant un temps très court. La solution concentrée ne laisse déposer que des octaèdres d'iridichlorure, même dans les dernières fractions : il ne s'est donc pas fait d'iridochlorure.

L'équilibre étudié peut donc s'écrire :



Le diagramme se compose sensiblement de deux fragments de droite se coupant au point $T = 713^\circ + 273$, $P = 31 \text{ mm. } 5$ (fig. 7). Or les valeurs données pour le point de fusion du chlorure de rubidium sont 710° , 713° , 714° ⁽¹⁾.

(¹) EGGELING et J. MEYER. *Z. anorg. chem.*, 46 (1905), 174 ; HUTTNER et TAMMAN. *Z. anorg. chem.*, 43 (1905), 215.

La courbe accuse à partir de ce point un léger redressement correspondant à la chaleur de fusion d'une molécule de chlorure alcalin ; ce redressement confirme par ailleurs la réaction de décomposition. Moyennant les approximations habituelles, le calcul des coefficients angulaires donne pour les chaleurs moléculaires de réaction :

$$Q = 37,5 \text{ C. avant fusion}$$

$$Q' = 42,3 \text{ C. après fusion.}$$

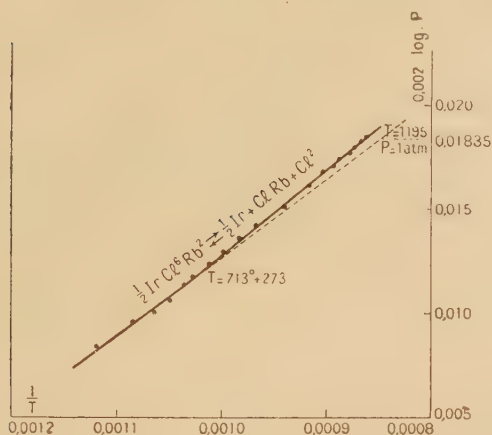
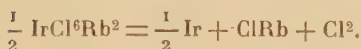


Fig. 7.



On en tire pour la chaleur de fusion d'une molécule de chlorure de rubidium :

$$42,3 \text{ C.} - 37,5 \text{ C.} = 4,8 \text{ C.}$$

valeur sensiblement égale aux chaleurs mesurées par Zemczuzny et Rambach ⁽¹⁾ pour la fusion (4,6 C.), par de Forcrand ⁽²⁾, pour la dissolution d'une molécule (4,5 C.).

⁽¹⁾ *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **41** (1909), 1785.

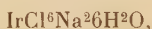
⁽²⁾ *C. R.*, **152** (1911), 27 et 1208.

§ III. — SELS DE SODIUM

A. — Iridichlorure de sodium.

Préparation. — Un mélange intime de noir d'iridium et de chlorure de sodium en excès fut soumis à l'action d'un courant de chlore bien sec ; l'attaque commence vers 400° et l'absorption est très nette à 500° ; la facilité de chloruration dépend en effet, comme l'a remarqué M. Delépine (¹), de l'état du métal et de la température à laquelle il a été obtenu. La température ayant été cependant poussée jusqu'à 700°, on observa un dégagement tumultueux de chlore entre 650° et 700° ; une seconde expérience permet de fixer à 670° environ la température de ce dégagement : c'est d'ailleurs sensiblement la température de tension normale, comme il est indiqué plus loin.

Dans ces conditions, l'iridochlorure a pu se faire ; pour le transformer en iridichlorure, on laissa refroidir lentement dans un courant de chlore. Le produit de la réaction est alors une masse compacte, noire, dure : il y a eu fusion et solidification d'un constituant du mélange. Pour séparer d'avec le métal non attaqué et les chlorures d'iridium formés, on reprit par l'eau ; de la solution concentrée se déposent de gros cristaux noirs, brillants de :



mélangés de chlorure de sodium ; une première séparation de l'excès de chlorure alcalin est obtenue par triage à la pince. L'iridichlorure est purifié enfin par reprise à l'acétone froide, qui solubilise le complexe tétravalent, et évaporation de la solution.

Desséché et pulvérisé, le sel se présente comme une poudre rouge-brun foncé, très hygroscopique.

(¹) *Ann. Chim*, [9], 7 (1917), 306.

Dissociation. — Introduit dans l'appareil, le sel commence à se décomposer vers 400°. Les premiers équilibres sont particulièrement difficiles à déterminer, parce qu'ils s'établissent avec une très grande lenteur ; ce n'est en outre qu'après 500° que les valeurs obtenues par refroidissement progressif concordent parfaitement avec les valeurs obtenues en températures croissantes. La tension est d'une atmosphère à 674°.

Nous réunissons dans le tableau XI les pressions mesurées.

TABLEAU XI
Décomposition de IrCl_6Na^2 .

Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
434	707	28,5
457	730	43,7
482	755	60,4
513	786	87,2
542	815	121
559	832	151
574	847	184
598	871	244
609	882	283
617	890	329
634	907	418
645	918	494
658	931	556
661	934	609
668	941	661
671	944	723
686	959	823

Critique des résultats. — En vue de déterminer exactement les réactions en jeu, nous avons, dans une seconde expérience, chauffé jusqu'à 680° et sans attendre que l'équilibre fût établi, nous avons refroidi brusquement en plongeant dans de l'eau froide le tube rapidement sorti du four.

Le produit de la réaction a l'aspect d'un sel solidifié après fusion. Repris par l'acétone froide, il donne un résidu et une

solution d'iridichlorure, caractérisé, après évaporation et dissolution dans l'eau, par le classique précipité presque noir, à reflets rouges, d'iridichlorure de potassium et l'obtention de cristaux de $\text{IrCl}_6\text{Na}_26\text{H}_2\text{O}$. Le résidu donne dans l'eau une solution rouge verdâtre qui, par addition d'eau de chlore, passe au rouge-brun foncé et fournit alors seulement le précipité d'iridichlorure de potassium : il est donc composé en majeure partie d'iridochlorure de sodium, fort peu soluble dans l'acétone.

Il reste enfin une poudre rouge marron, avec plaques moirées, insoluble dans l'eau, même à l'ébullition et dont nous avons fait l'analyse après dessiccation à l'étuve, broyage et homogénéisation au mortier d'agate. Le tableau XII reproduit les résultats d'analyse : dans l'expérience n° 1 nous avons évalué la perte par chauffage progressif dans le vide renouvelé ; dans l'expérience n° 2, nous avons réduit par l'hydrogène, fait absorber l'acide chlorhydrique formé par une série de boules à soude et déterminé cet acide sous forme de ClAg .

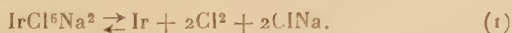
TABLEAU XII

Expérience n°	Masse de produit	Perte de poids	Iridium	Cl^2 sous forme de ClAg	Formule
1	0,3784	0,1107	0,2677	»	$\text{Cl}_{12,80}\text{Ir}$
2	0,3814	0,1117	0,2697	0,1106	$\text{Cl}_{12,28}\text{Ir}$

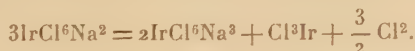
La formule déduite de ces expériences montre que le résidu insoluble est constitué par un mélange de trichlorure d'iridium d'une part, de chlorures inférieurs ou de métal de l'autre. A l'état d'équilibre — nous avons en effet systématiquement refroidi avant qu'il fût établi — nous ne devrions trouver que le trichlorure : cela est exigé par les valeurs des

tensions de chlore que L. Wöhler et Streicher ont mesurées pour la réaction réversible $2\text{Cl}^3\text{Ir} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^2\text{Ir} + \text{Cl}^2$, dont la température normale de dissociation est 763°C. , alors que le système constitué par l'iridichlorure de sodium atteint la pression d'une atmosphère pour $t = 674^\circ$. Ce résultat est à rapprocher de celui qu'obtint M. Delépine (1) dans l'action du chlore sur l'iridichlorure d'ammonium : cette action même prolongée semble conduire « à un mélange de trichlorure et d'un peu de métal libre ou à un degré de chloruration inférieur » ; la raison en est probablement la plus grande difficulté de chloruration pour un métal obtenu à température élevée.

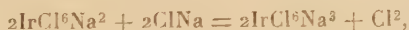
L'ensemble des observations précédentes, rapproché des résultats des chimistes allemands, autorise, croyons-nous, l'explication que voici : dès une température relativement basse (400°C.) l'iridichlorure de sodium se décompose suivant la réaction nécessairement réversible, puisqu'elle est celle de la formation du sel :



La production de l'iridium métallique nous semble imposée par la formule du résidu insoluble $\text{Cl}^{2,3}\text{Ir}$, indiquant une chloruration progressive du métal, non compatible avec la formation immédiate du trichlorure que paraît impliquer le schéma proposé par L. Wöhler et P. Balz :



Comment expliquer la production de l'iridochlorure ? Une première hypothèse était naturellement suggérée par analogie tirée de l'action du chlorure de potassium sur l'iridichlorure, action qui conduit à l'iridochlorure. On aurait dans ce cas :



(1) *Ann. Chim.* [9], 7 (1917), 304.

le chlorure de sodium provenant de la décomposition préalable de :



En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la décomposition thermique du mélange iridichlorure-chlorure de sodium, que nous préparions de la manière suivante : après avoir pulvérisé séparément les deux sels, nous les mélangions partie par partie au mortier d'agate ; le mélange total était ensuite repassé au mortier et enfin comprimé moyennement en petites pastilles. Nous employons 4 à 5 fois la quantité théoriquement nécessaire de chlorure de sodium.

Le produit retiré de l'appareil après une série de mesures et refroidissement brutal fut examiné : il a l'aspect d'un corps fondu et solidifié ; il comprend un excès d'iridichlorure (que l'on mit en évidence en reprenant par l'acétone, par la couleur des solutions aqueuses et le précipité d'iridichlorure de potassium), du chlorure de sodium et une grande quantité d'iridochlorure (couleur rouge verdâtre des solutions aqueuses, virage au rouge brun foncé par addition d'eau de chlore, cristaux noirs allongés de $\text{IrCl}^6\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$).

Les premiers équilibres observés ne concordent qu'assez mal avec ceux du système constitué par l'iridichlorure de sodium seul : les tensions sont plus élevées, l'équilibre s'établit plus rapidement ; mais dès 500°, l'accord entre les deux séries de valeurs est bon, compte tenu de la facilité des erreurs sur les déterminations de températures. Cette différence aux températures les plus basses s'explique assez bien par la faible quantité de chlorure de sodium provenant, dans le premier cas, de la décomposition commençante du chlorosel ; la même raison rend compte, à notre avis, de l'extrême lenteur des équilibres du système IrCl^6Na^2 seul et de la mauvaisé concordance des tensions mesurées en températures croissantes ou décroissantes.

Le tableau XIII permet une comparaison aisée des tensions dans les deux cas.

TABLEAU XIII

IrCl ⁶ Na ² seul		IrCl ⁶ Na ² + ClNa	
Températures centésimales	Tensions en mm. de Hg	Températures centésimales	Tensions en mm. de Hg
434	28,5	385	35,7
457	43,7	410	43,6
482	67,5	458	57,4
513	87,2	481	68,3
542	121	506	84,3
598	244	544	122
609	283	596	235
		613	324

Le bon accord expérimental entre les deux séries de mesures à partir de 500° conduirait facilement à admettre que l'iridochlorure est le résultat de l'action du chlorure de sodium formé dans la décomposition du complexe tétravalent, sur l'iridichlorure en excès, mais il resterait à expliquer pourquoi une réaction analogue ne se produit pas dans le cas du sel de potassium.

Restait alors une deuxième hypothèse, qui nous fut suggérée par l'action au rouge du chlorure de rhodium sur le chlorure de sodium ; de même qu'elle conduit au rhodichlorure de sodium, ne peut-on pas admettre que, dans les mêmes conditions, le trichlorure d'iridium et le chlorure de sodium chauffés conduisent à l'iridochlorure. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé un mélange trichlorure d'iridium-chlorure de sodium dans la proportion moléculaire :

$$\frac{\text{ClNa}}{\text{Cl}^3\text{Ir}} = 4.$$

Le trichlorure avait été préparé suivant le procédé de

Leidie ⁽¹⁾, avec les précautions indiquées par M. Delépine ⁽²⁾; nous l'avons fait par action du chlore à 600° sur l'iridichlorure d'ammonium, obtenu en additionnant de chlorure d'ammonium une solution aqueuse d'iridichlorure sodique. Nous avons ainsi le trichlorure sous forme d'une poudre marron clair; le mélange fut fait, partie par partie, au mortier d'agate et l'ensemble fut de nouveau broyé.

Le mélange fut chauffé dans le vide à 500° pendant deux ou trois heures : après refroidissement rapide, le produit repris par l'eau froide donne une solution rouge verdâtre d'iridochlorure, dont nous avons obtenu de beaux cristaux par concentration.

Admettant ce dernier mode de production de l'iridochlorure de sodium au cours de la décomposition thermique du complexe tétravalent, on voit pourquoi, dans le cas du sel de potassium, il ne se produit pas d'iridochlorure : les tensions propres primitives de l'iridochlorure de potassium étant inférieures à celles du trichlorure d'iridium, celui-ci ne peut pas se former.

Pour rendre compte du fait qu'en températures croissantes la pression de décomposition de IrCl^6Na^2 tend vers sa valeur d'équilibre d'une façon lente et continue sans réabsorption apparente de chlore, les hypothèses suivantes sur les vitesses de réactions semblent suffire : la formation du trichlorure est assez rapide, tandis que la décomposition du complexe est lente.

En résumé, l'ensemble de nos résultats expérimentaux nous permet de schématiser le mécanisme de la décomposition thermique de la manière suivante :

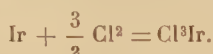
— A température assez basse, avant 400°, la dissociation se fait suivant l'équation réversible :



⁽¹⁾ *C. R.*, 129 (1899), 1249.

⁽²⁾ *Ann. Chim.* [9], 7 (1917), 303.

— Les tensions de chlore étant supérieures à celles de Cl^3Ir aux mêmes températures, celui-ci se forme :



— Le trichlorure d'iridium réagit sur le chlorure de sodium pour donner l'iridochlorure :



A l'équilibre et à condition d'admettre que le contact entre ces divers produits est suffisant pour que les réactions soient totales, le bilan global est bien celui de L. Wöhler et P. Balz :

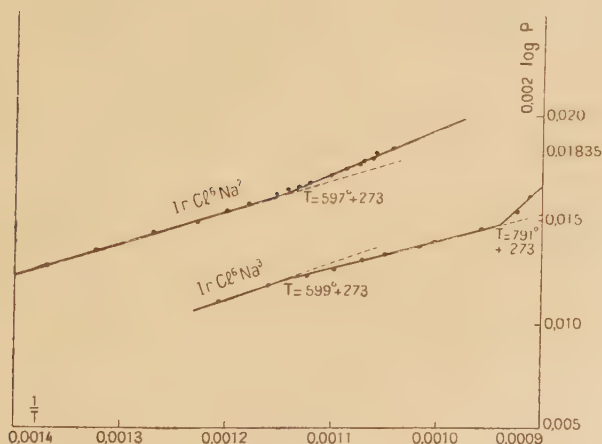


Fig. 8.

Les tensions contenues dans le tableau XII représentent donc les pressions résiduelles de chlore, lorsque se sont formés l'iridochlorure et le trichlorure d'iridium : elles présentent l'intérêt pratique d'indiquer, pour chaque pression de chlore, la limite supérieure des températures où l'on peut

préparer l'iridichlorure de sodium, exempt d'iridochlorure, par action du chlore sur le mélange intime d'iridium et de chlorure de sodium.

Ne tenant pas compte du mécanisme complexe des réactions en jeu, nous avons construit, avec les mêmes coordonnées $\frac{1}{T}$ et $0,002 \text{ Log } p$, le diagramme d'équilibre : il se compose alors sensiblement de deux fragments de droite se coupant au point :

$$T = 597^{\circ} + 273,$$

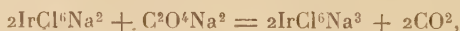
$$P = 240 \text{ mm.}$$

Le premier de ces fragments est peu incliné sur l'axe des abscisses ; le second est plus relevé (fig. 8).

Le point anguleux correspond à la fusion de l'iridochlorure de sodium : une détermination directe du point de fusion nous a fourni en effet la température de 598° .

B. — Iridochlorure de sodium.

Préparation. — Il s'obtient aisément par réduction de l'iridichlorure de sodium au moyen de l'oxalate neutre ; la réaction :



extension du procédé de Vezès, indiquée par M. Delépine ⁽¹⁾ se produit avec une rapidité et une facilité remarquables, quand la solution aqueuse des deux sels est chauffée au bain-marie. Les solutions de l'iridochlorure, vert olive quand elles sont diluées, rouges à reflets verdâtres aux concentrations de cristallisation, donnent les gros cristaux noirs, de formule $\text{IrCl}_6\text{Na}^3_{12}\text{H}^2_2\text{O}$, que M. Delépine a décrits avec précision. A l'étuve, vers 110° , ils perdent toute leur eau de cristallisation après avoir fondu. La poudre du produit hydraté est vert

(¹) *Ann. Chim.* [9], 8 (1917), 318.

olive ; celle du produit anhydre, très hygroscopique, est jaune verdâtre sale.

Dissociation. — La décomposition réversible, commence à température plus élevée que celle de IrCl^6Na^3 , toutefois avant 550° . Nous n'en avons mesuré les tensions que jusqu'à 842° : le complexe fond en effet à 598° , le chlorure de sodium à 802° et le système passerait du genre :



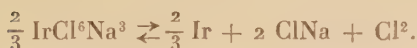
au genre :



dont la variance n'est pas facile à prévoir.

Le tableau XIV reproduit les tensions observées.

TABLEAU XIV

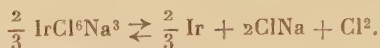


Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
554	827	18,8
587	860	26,8
616	889	36,9
641	914	46,2
662	935	54,5
677	950	60,2
709	982	75,6
724	997	82,9
770	1 043	120
819	1 082	188
842	1 119	247

Critique des résultats. — L'examen du produit après refroidissement rapide montre qu'il y a eu fusion : celles de IrCl^6Na^3 et de ClNa .

A côté du complexe non décomposé, il y a quelques traces d'iridichlorure, probablement formé au cours du refroidissement, du chlorure de sodium et de l'iridium métallique, à

l'aspect très brillant. La transformation se fait donc selon l'équation :



Le diagramme d'équilibre construit avec les coordonnées habituelles a l'avantage de montrer l'existence de deux points anguleux aux températures 599° et 791° (fig. 8) qui sont les températures de fusion de l'iridochlorure et du chlorure de sodium, dans les conditions de l'expérience.

Les quelques tensions mesurées montrent enfin que l'iridochlorure est nettement plus stable que l'iridichlorure et les chlorures d'iridium.

Sels de baryum. — Nous avons enfin essayé d'obtenir l'iridichlorure de baryum : un mélange intime de noir d'iridium et de chlorure de baryum déshydraté fut soumis à l'action d'un courant de chlore jusqu'à 700° environ; vers 600°, fut remarqué un dégagement de chlore, comme dans le cas du sel de sodium mais malgré un refroidissement très lent dans une atmosphère de chlore, nous n'obtinmes qu'une poudre jaune sale terreux. Reprise par l'eau, elle donne une solution franchement verte, qui ne précipite pas par addition d'une solution concentrée de chlorure de potassium : le précipité d'iridichlorure de potassium ne se produit qu'après addition d'eau de chlore, avec virage au rouge foncé. La chloruration du mélange $\text{Ir} + \text{Cl}^2\text{Ba}$ conduit donc à l'iridochlorure, qui est d'ailleurs moins stable que le sel correspondant de sodium, comme le montrent les quelques valeurs suivantes : à 599°, la tension est de 56,5 mm. ; à 618° C., de 97 mm. 8.

CHAPITRE V

CHLORURES ET CHLOROSELS DE RHODIUM

G. Gire ⁽¹⁾ étudiant la décomposition du rhodichlorure de sodium, dont il n'avait d'ailleurs qu'une quantité limitée, montra la réversibilité de la réaction :



Il admit qu'elle constituait un système monovariant, dont il mesura les pressions d'équilibre jusqu'au delà de la température de fusion du chlorure de sodium. L'examen du produit après réaction ne permit de trouver, à côté du complexe non dissocié, que du chlorure de sodium et du rhodium métallique sous forme de fines paillettes très brillantes.

L. Wöhler et W. Müller ⁽²⁾ étudièrent peu après la dissociation des chlorures de rhodium Cl^3Rh , Cl^2Rh , ClRh , qu'ils obtenaient par chloruration du métal à température très élevée et refroidissement brusque des produits formés dans le tétrachlorure de carbone : Cl^3Rh est séparé à une température inférieure à 948° , Cl^2Rh , à des températures comprises entre 948° et 958° , ClRh entre 958° et 970° . Ils trouvèrent pour ces différents chlorures, des tensions d'équilibre nettement inférieures à celles que mesura G. Gire pour le rhodichlorure de sodium, ainsi que le montrent les quelques valeurs rassemblées dans le tableau XV.

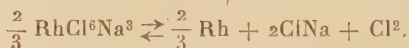
⁽¹⁾ *Ann. de Chim.*, **4** (1925) 218 (mémoire déposé le 29 novembre 1924).

⁽²⁾ *Z. Anorg. allgem. chem.*, **149** (1925) 122.

TABLEAU XV

RhCl ⁶ Na ³		Cl ³ Rh		Cl ² Rh		ClRh	
t. (centés.)	P en mm. de Hg	t	P	t	P	t	P
638	26,3	»	»	735	23,5	780	25
737	97,3	765	66	830	110	845	106
784	202	798	95	849	145,5	886	215

Les résultats des chimistes allemands infirmeraient la possibilité de la décomposition du rhodichlorure suivant l'équation :



En vase clos, il devrait en effet se former l'un ou l'autre des chlorures ClRh ou Cl²Rh suivant les valeurs propres des tensions primitives données par le rhodichlorure et les tensions après recombinaison partielle du chlore dégagé devraient être à l'équilibre celles de l'un des 3 équilibres :



La qualité du chlorure alcalin entrant dans la molécule complexe serait dès lors indifférente ou plus exactement elle n'interviendrait que pour imposer celui des équilibres (I), (II) ou (III) auquel conduit un rhodichlorure quelconque, en ce sens qu'elle déterminerait les valeurs propres des tensions primitives en fixant la chaleur de formation du complexe à partir du rhodium métallique, du chlorure alcalin et du chlore.

Devant ces résultats en désaccord évident, nous avons été amené à reprendre l'étude de la stabilité thermique des chlorures et de quelques chlorosels de rhodium.

§ I. — CHLORURES DE RHODIUM

Préparation du trichlorure. — Le noir de rhodium était chauffé dans un courant de chlore bien sec ; l'attaque, qui commence vers 300°, devient très rapide quand la température s'élève. Après avoir chauffé plusieurs heures jusqu'à 800°, nous avons laissé refroidir lentement dans une atmosphère de chlore.

Dans ces conditions, une petite quantité de trichlorure s'est déposée par sublimation sur les parties froides du tube à réaction, en très belles feuilles rouge or. Le reste du trichlorure se présente sous forme d'une fine poudre rouge, insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, même concentré, les solutions des chlorures alcalins, même après une ébullition prolongée ; les lessives alcalines concentrées le décomposent lentement.

Dissociation. — Dans une première série d'expériences, où nous voulions obtenir uniquement l'équilibre $2\text{Cl}^3\text{Rh} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^2\text{Rh} + \text{Cl}^2$ et où en conséquence nous avons introduit dans le tube à dissociation une masse de 7 à 8 g. de trichlorure, nous avons observé des tensions de chlore absolument comparables, aux erreurs d'expérience près, à celles que mesurèrent L. Wöhler et W. Müller. Le tableau XVI donne un aperçu de ce bon accord expérimental : les colonnes de gauche reproduisent les résultats des auteurs allemands, les colonnes de droite, ceux que nous avons obtenus.

Désireux alors de vérifier la décomposition du trichlorure par étapes successives, nous avons pensé à obtenir, en une nouvelle expérience, deux au moins des trois équilibres présumés : pour cela, nous n'avons introduit, dans le tube à réaction, qu'une quantité limitée de trichlorure (un peu plus que 1 g. 5).

Le tableau XVII reproduit les résultats expérimentaux : sauf pour les trois dernières tensions mesurées, l'accord

avec les valeurs précédentes de L. Wöhler et W. Müller d'une part, et les nôtres de l'autre, est très satisfaisant.

TABLEAU XVI



Expériences de Wöhler et Müller		Expériences personnelles	
Températures centésimales	Tensions en mm. de Hg	Températures centésimales	Tensions en mm. de Hg
765	66	769	70,9
798	95	792	92,6
842	186	841	192
879	290,5	863	260
902	390	892	359
940	632	927	526

TABLEAU XVII

Décomposition de Cl^3Rh (quantité limitée).

Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
642	915	10,5
685	958	18
739	1 012	38,1
765	1 038	57,3
816	1 089	116
857	1 130	200
882	1 155	314
885	1 158	332
896	1 169	385
924	1 197	520
929	1 202	550
939	1 212	623
945	1 218	718
970	1 243	798
990	1 263	997
1 003	1 276	1 096

Discussion des résultats. — L'examen du produit après refroidissement brusque ne permet pas de supposer l'apparition dans le système d'une phase liquide. De fait, le diagramme d'équilibre (fig. 9) établi avec les valeurs du tableau XVII se compose, semble-t-il, de deux droites distinctes, mais sensiblement parallèles : la deuxième correspond à une stabilité plus grande et comprend les trois dernières déterminations. Celles-ci semblent bien appartenir à l'équilibre :



Avec cette interprétation, la courbe I qui représente le système (I) : $2\text{Cl}^3\text{Rh} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^2\text{Rh} + \text{Cl}^2$ détermine la valeur de la chaleur de réaction par molécule de chlore absorbée : $Q = 38,7 \text{ C.}$ et la température de tension normale $T = 947^\circ + 273$.

La courbe II, du système (II) $2\text{Cl}^2\text{Rh} \rightleftharpoons 2\text{ClRh} + \text{Cl}^2$ donne pour la température de tension normale $T = 965^\circ + 273$, alors que L. Wöhler et W. Müller obtiennent $T = 958^\circ + 273$. Cette légère différence, qui dépasse peut-être les erreurs d'expériences, malgré l'imprécision des mesures à si haute température, nous paraît due pour une bonne part au petit nombre de nos déterminations de tensions pour l'équilibre (II). Nous adopterons donc, actuellement du moins, les chiffres des auteurs allemands pour les températures de tension normale pour les trois équilibres ; nous admettrons avec eux également la décomposition du trichlorure de rhodium par étapes successives : Cl^3Rh , Cl^2Rh , ClRh , Rh , mais les premières valeurs des tensions observées par eux pour l'équilibre (II) et surtout l'équilibre (III) nous semblent faibles aux températures indiquées.

Admettons en effet avec A. Bouzat ⁽¹⁾ que « si l'on range dans le même groupe tous les systèmes univariants dans lesquels un corps solide donne naissance par dissociation à

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.* [8], 4 (1905), 162.

un corps solide et à un corps gazeux, le rapport des températures absolues correspondant à une même pression de dissociation dans deux systèmes quelconques du groupe est constant, quelle que soit la pression ».

Les systèmes (I) et (III) remplissent les conditions imposées ; soient d'autre part T_{n_1} et T_{n_3} les températures normales de dissociation des équilibres (I) et (III), T_1 et T_3 des températures correspondantes, c'est-à-dire des températures où les systèmes (I) et (III) ont des tensions de chlore égales. La règle énoncée par A. Bouzat permet d'écrire :

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_{n_1}}{T_{n_3}}$$

ou :

$$T_3 = T_1 \times \frac{T_{n_3}}{T_{n_1}}.$$

Pour déterminer les températures T_1 correspondant aux valeurs des tensions mesurées par les auteurs allemands pour l'équilibre (III) nous avons construit une courbe (I') d'après leurs données pour le système (I) et interpolé sur cette courbe.

Le tableau XVIII met en regard les valeurs ainsi calculées et les valeurs expérimentales :

TABLEAU XVIII

Tensions en mm. de Hg	Températures expérimentales en degrés C	Températures calculées
25	780	741
106	845	825
190	875	863
215	886	871
328	910	888
430	931	924
532	944	939
628	950	947
749	965	966

L'examen des températures ainsi mises en regard montre qu'aux températures les plus basses, les différences sont grandes (respectivement 39° , 20° , 12° , 15° , 22°) mais que l'accord aux températures élevées est satisfaisant (différences : 7° , 5° , 3° , 1°), ne dépassant guère les erreurs dans les déterminations de températures. Cette réserve au sujet des

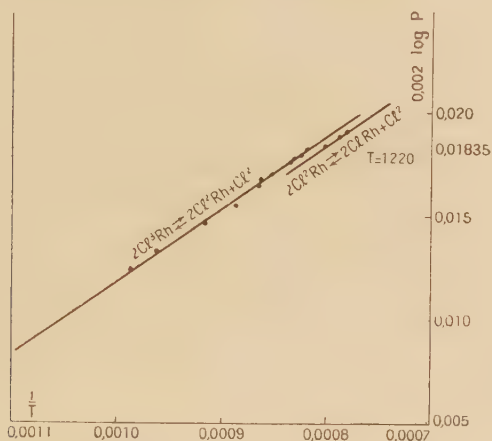


Fig. 9.

 Décomposition de Cl^3Rh .

tensions les plus basses mesurées par L. Wöhler et W. Müller est encore renforcée par le fait qu'avec les valeurs expérimentales, le rapport $\frac{Q}{T}$ prend une valeur un peu forte ($0,035$ - $0,036$); enfin, elle rendrait compte du fait que nous signalerons dans la décomposition du rhodichlorure, que, malgré les valeurs supérieures des tensions pour les rhodichlorures, il ne se forme pas de monochlorure de rhodium.

Nous nous proposons d'ailleurs de reprendre les équilibres (II) et (III) si une réduction par l'hydrogène à tempéra-

ture assez basse nous permet de préparer $\text{Cl}^{\text{e}}\text{Rh}$ et ClRh d'une façon plus commode et plus sûre qu'une chloruration entre 950° et 970° .

§ II. — RHODICHLORURES.

A. — Rhodichlorure de sodium.

Préparation. — La synthèse directe conduit aisément au rhodichlorure de sodium : il suffit d'envoyer au rouge sombre un courant de chlore sur un mélange intime de noir de rhodium et de chlorure de sodium. La masse obtenue est reprise par l'eau, filtrée pour séparer du métal non attaqué et du chlorure de rhodium formé et la solution rouge groseille est concentrée jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi de gros octaèdres rouge grenat, dérivés du rhomboèdre, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool qui n'altère pas son hydratation. Facilement effleurissables, ils répondent à la formule : $\text{RhCl}^6\text{Na}^3_{12}\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁾.

A l'étuve, ce sel fond d'abord dans son eau de cristallisation, qu'il perd entièrement vers 120° : c'est alors une poudre rose s'hydratant facilement.

Dissociation. — La décomposition du rhodichlorure pur commence vers 650° ; un refroidissement très lent fait bien réabsorber la majeure partie du chlore dégagé, mais il est très difficile d'atteindre alors pour les tensions les mêmes valeurs qu'en températures croissantes, car, malgré l'élévation des températures, les équilibres ne s'établissent qu'avec une extrême lenteur dans un sens ou dans l'autre. Le tableau XIX reproduit les résultats observés dans une première série de mesures.

(1) Nous tenons à exprimer notre très respectueuse gratitude à MM. Delépine, Professeur au Collège de France, qui a bien voulu nous prêter une certaine quantité du complexe ainsi préparé.

Discussion des résultats. — Après refroidissement rapide, nous avons un produit qui a subi une fusion complète et qui, à la solidification, ou au cours du refroidissement, subit une augmentation de volume assez considérable pour casser la nacelle de porcelaine (observation faite à chaque série d'expériences).

TABLEAU XIX
Décomposition de RhCl^6Na^3 pur.

Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
676	949	17,1
678	951	18,3
719	992	43,2
736	1 009	56,5
745	1 018	59,4
756	1 029	64,0
761	1 034	66,1
778	1 051	73,2
781	1 054	77,6
807	1 080	101
834	1 107	134
847	1 120	155
864	1 137	206
880	1 153	251
894	1 167	286
930	1 203	370
950	1 223	419
993	1 266	605

Un examen comparatif des tableaux XV et XIX montre que les valeurs expérimentales des pressions de chlore sont sensiblement inférieures à celles qu'a obtenues G. Gire ; toutefois, si elles sont bien, aux mêmes températures, inférieures ou tout au moins sensiblement égales aux tensions de Cl^3Rh , elles restent supérieures à celles de ClRh et parfois à celles de Cl^2Rh , jusqu'à 900° environ. Il semblerait donc que l'un ou l'autre de ces chlorures de rhodium dût se former.

Pour le vérifier, nous avons procédé de la manière suivante : nous avons chauffé du rhodichlorure pur à la tempé-

rature de 780° et après avoir laissé s'établir l'état d'équilibre, refroidi brutalement.

Le produit de la réaction, repris par l'eau, donne un résidu formé de très fines particules brillantes. Des essais, conduits d'une façon analogue, furent faits à 840° et 925° : le résidu obtenu dans ces conditions est constitué alors par les mêmes particules mâclées en masse d'éclat métallique très vif. Après avoir été soigneusement lavés et desséchés à l'étuve, ces résidus furent soumis à l'action d'un courant d'hydrogène entre 600° et 700° : ils fournirent des pertes de poids variant de 0,2 o/o à 1 o/o. La perte de poids étant de 26,25 o/o pour Cl^3Rh dans les mêmes conditions, les chlorures de rhodium étant insolubles dans les solutions de chlorures alcalins même à l'ébullition, on peut affirmer sans aucun doute qu'il ne s'est pas formé de chlorures de rhodium au cours de la dissociation : les traces de chlore fixé au métal n'ont pu l'être que pendant le refroidissement rapide, le système se trouvant très peu de temps aux températures de chloruration.

Par analogie avec la réaction de scission de la molécule complexe que Leidié ⁽¹⁾ employa pour la préparation du trichlorure (il envoyait à 440° un courant de gaz chlorhydrique sur les rhodichlorures de potassium ou de sodium), nous nous sommes alors demandé si le complexe ne se scindait pas en trichlorure de rhodium et chlorure de sodium avant le commencement de la décomposition thermique : les tensions du rhodichlorure sont parfois en effet assez proches de celles du chlorure trivalent. Un mélange intime de trichlorure et de chlorure de sodium dans la proportion moléculaire :

$$\frac{(\text{Cl}^3\text{Rh})}{(\text{ClNa})} = 4$$

fut donc chauffé dans le vide jusqu'à 764° : la tension est

(1) *G. R.*, 149 (1899), 1249.

alors de 32 mm. 7; elle est donc nettement inférieure à celles que nous observâmes pour le rhodichlorure de sodium pur (66 mm. 1 à 761°). Le tube à réaction, sorti du four, fut brutalement refroidi et le produit examiné : il a subi une fusion complète; dans l'eau, il donne une solution rouge groseille dont, par cristallisation, nous avons eu de beaux octaèdres rouge grenat de $\text{RhCl}^6\text{Na}^3_{12}\text{H}^2_2\text{O}$, et laisse un résidu nettement métallique de rhodium. Il n'y a donc pas scission préalable de la molécule complexe avant décomposition : le diagramme d'équilibre confirme ce fait (relèvement au point de fusion de ClNa : fig. 10).

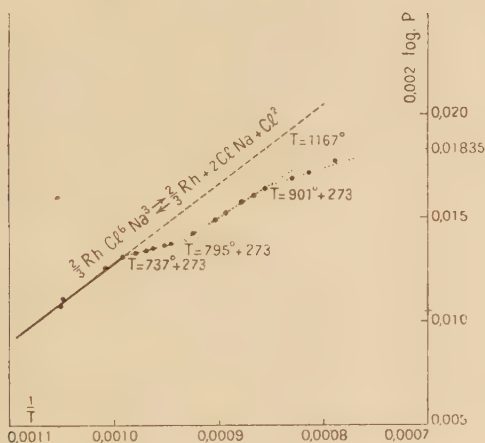


Fig. 10.

Décomposition du rhodichlorure de sodium.

Il s'agissait alors de déterminer le corps fondant avant 764°. Ce n'est pas le chlorure de sodium qui seul, dans le vide, a fondu à 801°. G. Gire (*loc. cit.*) d'autre part a donné 904° comme température de fusion de RhCl^6Na^3 . Pour vérifier ce dernier point, il fallait éviter soigneusement tout excès de chlorure de sodium : dans ce but, nous avons utilisé un

rhodichlorure purifié par plusieurs cristallisations successives et triages à la pince ; pour éviter la production du chlorure de sodium provenant d'une décomposition du complexe, nous avons opéré en atmosphère de chlore. Dans ces conditions, nous avons obtenu comme température de fusion 902° , confirmant la valeur précédente. Il apparaissait dès lors évident que la fusion à température relativement basse était due à l'excès de chlorure alcalin, formant avec le rhodichlorure des mélanges facilement fusibles. De fait, ayant préparé un mélange comprenant $\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + 10\text{ o/o}$ de ClNa en poids, nous avons observé une fusion vers 630° : le mélange était disposé dans une nacelle de porcelaine, enfoncée dans un tube de quartz transparent rempli de chlore, car il n'avait pas été possible d'obtenir un palier de fusion net et nous avons dû opérer par observation directe et déterminer la température de fusion par approximations successives, en faisant varier la température de chauffe de 10° en 10° , chaque température étant maintenue fixe pendant plus d'une heure.

L'ensemble de ces observations nous permet, croyons-nous, d'interpréter le diagramme d'équilibre construit avec les valeurs des tensions contenues dans le tableau XIX. Ce diagramme met en évidence trois points anguleux aux températures suivantes : $737^{\circ} + 273$, $795^{\circ} + 273$, $901^{\circ} + 273$ (fig. 10).

La première portion qui est une droite assez régulière correspond à la décomposition du rhodichlorure solide ; aucun chlorure de rhodium ne se formant dans ces conditions, ainsi que nous l'avons vérifié, l'équilibre peut se schématiser par l'équation :



et le système est monovariant. La détermination du coefficient angulaire attribuée à Q la valeur $38,3\text{ C.}$

A la température $T = 737^{\circ} + 273$, la courbe s'infléchit brusquement vers l'axe des abscisses : une fusion doit avoir lieu. Tenant compte du fait qu'un mélange $\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + 100/0$ ClNa fond vers 630° et que la dissociation commencée a produit une certaine quantité de chlorure de sodium, on peut admettre que, dans les conditions de l'expérience, il se forme un mélange ClNa avec RhCl^6Na^3 non décomposé, fondant aux environs de 737° .

L'apparition de cette phase liquide a pour effet d'abaisser les tensions de chlore du système, car ce n'est plus le complexe solide qui se dissocie, mais le mélange liquide $\text{RhCl}^6\text{Na}^3\text{-ClNa}$. Lorsqu'on élève la température, une nouvelle quantité de sel se dissociant donne du chlorure de sodium ; celui-ci peut se dissoudre dans la masse liquide produite par la fusion de $\text{RhCl}^6\text{Na}^3\text{-ClNa}$ ou s'il reste du complexe non fondu, former avec celui-ci une nouvelle quantité de mélange fusible : la phase liquide n'aurait plus alors dans l'un ou l'autre cas une composition définie et le système deviendrait plurivariant.

Quant aux autres points anguleux, leurs températures $795^{\circ} + 273$ et $901^{\circ} + 273$ correspondent assez bien aux températures de fusion du chlorure (802°) et du rhodichlorure (904°) de sodium.

Il serait évidemment du plus haut intérêt de rechercher si le mélange $\text{RhCl}^6\text{Na}^3\text{-ClNa}$ peut donner lieu à la formation d'un eutectique ; la grande difficulté de cette recherche consisterait surtout dans la constitution de mélanges aux proportions bien définies, ce qui imposerait de déterminer les paliers de fusion dans une atmosphère de chlore pour éviter la décomposition du complexe : nous nous proposons d'y revenir.

Quoi qu'il en soit et en résumé, dans le cas du rhodichlorure de sodium pur, il y a succession de plusieurs équilibres dont l'un, correspondant au système sans phase liquide, est certainement monovariant ; dès qu'il y a fusion, la variance

du système est difficile à prévoir *a priori* : il devient probablement bivariant. En aucun cas, n'apparaît dans les produits de la réaction le monochlorure de rhodium : ce fait vient confirmer nos réserves au sujet des tensions mesurées par L. Wöhler et W. Müller pour ce dernier sel.

L'allure générale de la décomposition thermique du rhodichlorure de sodium pur permet en outre d'expliquer le fait qu'en présence de chlorure de sodium, nous avons observé des tensions plus faibles : le mélange $\text{RhCl}^6\text{Na}^3\text{-ClNa}$ fond à des températures variant avec la quantité de chlorure alcalin incorporé et la dissociation peut, en certains cas, ne commencer qu'après fusion ($\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + 100,0$ ClNa fond à 630°), et le système serait du genre :



ayant des tensions propres plus faibles que celles du système :



Elle permet d'expliquer la difficulté d'obtenir par refroidissement lent des tensions égales aux tensions observées en températures croissantes : le rhodium métallique étant plus dense que le liquide résultant de la fusion du mélange se dépose au fond de la nacelle et se trouve protégé en partie de l'attaque du chlore dégagé.

Elle montre enfin la nécessité de n'opérer qu'avec le complexe purifié aussi bien que possible, lorsqu'on en veut étudier la stabilité thermique et explique, pour une bonne part, les anomalies observées par G. Gire : n'ayant à sa disposition qu'une quantité très limitée de rhodichlorure, il devait utiliser, quand il voulait reprendre l'étude de l'équilibre, le mélange résultant d'une première décomposition du sel et contenant, de ce fait, une certaine quantité de chlorure de sodium, mélange auquel il se contentait d'ajouter un peu de rhodichlorure pur.

B. — Rhodichlorure de potassium.

Préparation. — Nous avons chauffé au rouge sombre un mélange intime de noir de rhodium et de chlorure de potassium dans un courant de chlore sec. La masse est reprise par l'eau pour séparer des produits insolubles; la solution rouge groseille est additionnée, après filtration, d'un excès de chlorure de potassium, pour éviter le dépôt du sel aquo $(\text{RhCl}^5(\text{H}_2\text{O})\text{K}^2)$ et concentrée jusqu'à cristallisation. Nous l'avons obtenu sous forme de lames brillantes rouge grenat, représentant des prismes isomorphes de l'iridochlorure de potassium et répondant à la formule $\text{RhCl}^6\text{K}^3\text{H}_2\text{O}$. Après déshydratation à l'étuve et pulvérisation, c'est une poudre rose, un peu plus foncé que le rhodichlorure de sodium.

TABLEAU XX

Décomposition de RhCl^6K^3 .

Températures centésimales	Températures absolues	Tensions en mm. de Hg
655	928	9,2
702	975	22,4
740	1 013	34,0
763	1 036	39,7
787	1 060	56,5
822	1 095	80,5
845	1 118	107
877	1 150	177
890	1 163	222
907	1 180	286
935	1 208	384
951	1 224	438

Dissociation. — La décomposition commence à température un peu plus élevée que pour le rhodichlorure de sodium; elle a les mêmes caractères que la dissociation de

ce dernier, c'est-à-dire que les équilibres s'établissent très lentement et que, par refroidissement, les valeurs des tensions sont difficilement égales à celles des tensions mesurées en températures croissantes. Le tableau XX reproduit les résultats expérimentaux.

Critique des résultats. — Comme pour le rhodichlorure de sodium, les valeurs des tensions, inférieures à celles de Cl^3Rh à température égale, restent néanmoins supérieures à celles de ClRh . Des analyses faites sur les résidus insolubles dans l'eau, obtenus après chauffage prolongé à 954° , 836° et

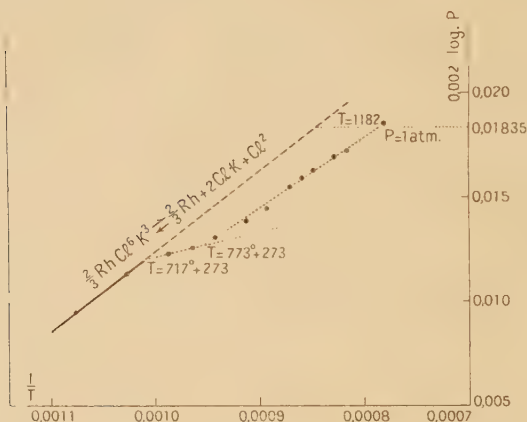


Fig. II
Décomposition de RhCl_6K_3 .

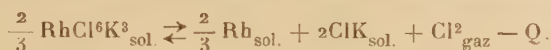
735° du rhodichlorure de potassium et refroidissement rapide, donnèrent des résultats analogues à ceux que fournit le sel de sodium (pertes dans un courant d'hydrogène au rouge inférieures à 1,5 o/o) : il n'y a donc fixation de chlore sur le métal qu'au cours du refroidissement brutal et nullement production de ClRh pendant la dissociation.

L'addition de 1 à 2 o/o de chlorure de potassium au rhodichlorure nous a donné un mélange fondant complètement

avant 710° (observation directe comme pour le mélange $\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + 10 \text{ o/o ClNa}$).

L'ensemble des phénomènes reproduit assez bien l'allure générale de la décomposition du rhodichlorure de sodium et c'est par analogie que nous pourrions interpréter la courbe d'équilibre construite avec les données précédentes (fig. 11).

Il n'y a dans le cas du sel de potassium que deux points anguleux. La première partie du diagramme représente la décomposition du rhodichlorure solide; l'absence de chlorure de rhodium permet d'écrire l'équation de transformation :



Le système est certainement monovariant et, par la détermination du coefficient angulaire, on tire pour la chaleur moléculaire de réaction la valeur $Q = 38,5 \text{ C.}$

A la température $T = 717^{\circ} + 273$, le diagramme d'équilibre s'abaisse brusquement vers l'axe des abscisses. Comme pour le sel de sodium, la décomposition commencée a dû produire une quantité de chlorure de potassium formant avec le complexe non dissocié un mélange fondant à cette température. L'apparition de cette phase liquide fait baisser les tensions de chlore et change le genre et probablement la variance du système.

A la température de fusion du chlorure de potassium trouvée ici égale à $773^{\circ} + 273$, la courbe subit un relèvement très apparent.

Les conclusions seront les mêmes que pour le sel de sodium : dans la décomposition du rhodichlorure de potassium, il y a succession de plusieurs équilibres dont le premier, correspondant au système $\text{sol.} \rightleftharpoons \text{sol.} + \text{sol.} + \text{gaz}$ est seul certainement monovariant; après fusion, la variance n'est pas prévisible *a priori*, en aucun cas, il n'apparaît, dans les produits de réaction, de chlorure de rhodium.

CHAPITRE VI

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LES ÉQUILIBRES ÉTUDIÉS

A. — Calcul du rapport $\frac{Q}{T}$.

En général, Le Chatelier et Matignon n'ont pas fixé la température à laquelle la quantité de chaleur dégagée ou absorbée est égale au nombre Q qu'ils ont adopté dans le calcul du rapport $\frac{Q}{T}$. Pour les chlorures ammoniacaux en particulier, Matignon a pris pour Q le nombre mesuré directement au calorimètre à la température ordinaire : il faut remarquer d'ailleurs que la température normale de dissociation ne dépasse pas ordinairement de plus de 100° la température où les déterminations calorimétriques ont été faites et l'on peut considérer avec une approximation suffisante les chaleurs de réaction comme sensiblement constantes dans un tel intervalle : voici en effet pour 17 chlorures ammoniacaux, pour lesquels les calculs ont été faits, les écarts avec la température de 15° : 44° , 75° , 17° , 27° , 165° , 5° , 53° , 127° , 95° , 195° , — 3° , 44° , 69° , 98° , — 30° , 75° , 125° ⁽¹⁾. Dans ces conditions, les valeurs du rapport $\frac{Q}{T}$ ne s'éloignent pas trop de la valeur moyenne 0,0322 C. G. Gire ⁽²⁾ tenant compte des variations de Q avec la température obtint 0,0318 comme

⁽¹⁾ MATIGNON, *Ann. Chim. Phys.* [8], 14 (1908), 10-11.

⁽²⁾ G. GIRE, *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 395.

valeur moyenne de $\frac{Q}{T}$; cette valeur diffère assez peu de la précédente.

Au contraire, dans les équilibres que nous avons étudiés, les écarts des températures sont beaucoup trop importants pour nous permettre d'introduire les valeurs des chaleurs de réaction directement mesurées au calorimètre; il nous semble en outre logique d'admettre avec A. Bouzat ⁽¹⁾ que la constance du rapport $\frac{Q_T}{T}$ est plus rigoureuse que celle d'un autre rapport $\frac{Q}{T}$ quelconque, puisque réellement c'est lui qui mesure la variation d'entropie dans la transformation.

Comment dès lors déterminer la valeur de Q_T ? Les mesures calorimétriques directes, outre qu'elles ne sont pas toujours possibles (réduction trop lente des irido- et iridichlorures, réaction secondaire d'oxydation de l'osmium pour les osmichlorures), ne donneraient que des indications peu précises, par suite de l'ignorance des lois exactes des variations des chaleurs spécifiques avec la température.

Dans ces conditions, nous déterminerons les chaleurs de réaction à la température normale de dissociation par les coefficients angulaires des droites d'équilibre correspondant aux systèmes n'ayant pas de phase liquide: nous avons négligé systématiquement, dans l'établissement des courbes d'équilibre, les pressions de dissociation les plus basses parce qu'elles sont susceptibles d'erreurs relatives élevées du fait d'une lecture facilement hâtive et qu'en outre nous ne voulions tenir compte que des déterminations faites dans un intervalle de 100° environ, comprenant si possible la température de pression normale. Nous obtenions ainsi, pour chaque système, une valeur moyenne de la chaleur de réaction dans l'intervalle de température considéré; au contraire, l'application de la formule de Clapeyron conduit assez souvent à des résultats éloignés de cette valeur moyenne: elle

⁽¹⁾ A. BOUZAT, *Ann. Chim. Phys.* [8], 4 (1905), 147.

impose en effet le choix de deux valeurs expérimentales et, si celles-ci sont proches, les erreurs relatives sur les températures prennent une importance énorme.

La température de tension normale est déterminée par interpolation sur les diagrammes d'équilibre ainsi tracés ; dans les systèmes constitués par le chlorure palladeux, l'osmichlorure de potassium et l'iridichlorure de rubidium, la pression atmosphérique n'est atteinte qu'après apparition d'une phase liquide. Si une fusion n'intervenait pas, la tension normale serait obtenue pour une température différente de la température réellement observée et que l'on détermine aisément en prolongeant les droites d'équilibre des systèmes avant toute fusion : ce sont ces valeurs extrapolées qui figurent dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

Système	Q	T	$\frac{Q}{T}$
$\text{Cl}^2\text{Pd} = \text{Cl}^2 + \text{Pd}$	36,3	1 109	0,0327
$\text{PdCl}^6\text{K}^2 = \text{PdCl}^3\text{K}^2 + \text{Cl}^2$	18,0	550	0,0327
$\text{PdCl}^6\text{Rb}^2 = \text{PdCl}^4\text{Rb}^2 + \text{Cl}^2$	20,0	611	0,0332
$2\text{Cl}^3\text{Rh} = 2\text{Cl}^2\text{Rh} + \text{Cl}^2$	38,65	1 220	0,0317
$\frac{1}{2} \text{OsCl}^6\text{K}^2 = \frac{1}{2} \text{Os} + \text{ClK} + \text{Cl}^2$. . .	35,75	1 133	0,0315
$\frac{1}{2} \text{OsCl}^6\text{Na}^2 = \frac{1}{2} \text{Os} + \text{ClNa} + \text{Cl}^2$. .	34,25	1 035	0,0330
$\frac{1}{2} \text{OsCl}^6\text{Ba} = \frac{1}{2} \text{Os} + \frac{1}{2} \text{Cl}^2\text{Ba} + \text{Cl}^2$.	30,75	941	0,0326
$\frac{1}{2} \text{IrCl}^6\text{Rb}^2 = \frac{1}{2} \text{Ir} + \text{ClRb} + \text{Cl}^2$. .	37,5	1 185	0,0317

Dans ce tableau, nous n'avons pas consigné les valeurs de Q, T et $\frac{Q}{T}$ correspondant à l'iridochlorure, dont les tensions mesurées avant la fusion du complexe ne sont pas en nombre suffisant, ni à l'iridichlorure de sodium, qui constitue un

système complexe où se superposent, avec des vitesses différentes, plusieurs réactions équilibrées. Nous n'y ferons pas rentrer non plus les valeurs relatives aux rhodichlorures, particulièrement au sel de potassium, à cause du petit nombre des tensions mesurées avant la fusion du mélange $\text{RhCl}^6\text{M}^3\text{-ClM}$: elles sont cependant très classiques, comme l'indiquent les résultats suivants :

$$\text{RhCl}^6\text{Na}^3 \quad . \quad . \quad . \quad Q = 38,3 \quad T = 1167 \quad \frac{Q}{T} = 0,0328$$

$$\text{RhCl}^6\text{K}^3 \quad . \quad . \quad . \quad Q = 38,5 \quad T = 1182 \quad \frac{Q}{T} = 0,0325$$

La valeur moyenne du rapport $\frac{Q}{T}$ pour les huit équilibres consignés dans le tableau XXI est très sensiblement égale à 0,0324 et ne change guère, si l'on tient compte des deux rhodichlorures. Elle diffère très peu de la moyenne obtenue par G. Gire pour six autres équilibres : 0,0325. L'analogie est particulièrement remarquable entre les platichlorures et les osmichlorures, qui ont des constitutions moléculaires semblables : le tableau XXII met en évidence cette grande ressemblance.

TABLEAU XXII

	Platichlorures		Osmichlorures	
	Q	T	Q	T
Potassium	38,6	1153	35,75	1131
Sodium	34,6	990	34,25	1035
Baryum	30	949	30,75	941

Les transformations des palladichlorures en palladochlorures donnent pour la constante $\frac{Q}{T}$ les valeurs 0,0327 et 0,0332, qui diffèrent peu de la valeur 0,0326 obtenue dans la

décomposition du chlorure aurique ⁽¹⁾ et la transformation de l'iridichlorure de potassium en iridochlorure ⁽²⁾ : il y a en effet grande analogie entre ces quatre systèmes qui consistent en une transformation amenant le corps de fond d'une valence supérieure à une valence inférieure.

Pour les systèmes monovariants, dans lesquels le gaz dégagé est le chlore, le rapport $\frac{Q}{T}$ oscille donc autour de la valeur moyenne 0,0324, d'une façon indépendante de la température, à condition toutefois d'introduire dans le calcul la chaleur de réaction Q déterminée à la température de tension normale : c'est à cette même conclusion qu'avait abouti G. Gire, conclusion qui semble en désaccord avec l'hypothèse de Nernst : d'après ce dernier, en effet, si au voisinage du zéro absolu, les transformations s'opèrent sans variation d'entropie, au delà la variation devrait croître approximativement comme le logarithme de la température absolue.

La constance du rapport $\frac{Q_T}{T}$ entraîne comme conséquence immédiate la variabilité du rapport $\frac{Q_0}{T}$, où Q_0 désigne la chaleur de réaction mesurée au calorimètre, sauf évidemment si T diffère assez peu de la température ordinaire pour que les variations de Q soient négligeables : ce dernier cas est celui des chlorures ammoniacaux. Dans le cas contraire, la loi de Kirchhoff : $dQ = CdT$, associée avec la loi approchée des variations des chaleurs spécifiques $C = Co(1 + 2aT)$, donne après intégration :

$$Q_T = Q_0 + CoT + CoaT^2$$

d'où, par division par T , on tire :

$$\frac{Q_T}{T} = \frac{Q_0}{T} + Co + CoaT$$

⁽¹⁾ PELLATON, *J. Chim. Phys.*, **13** (1915), 462.

⁽²⁾ G. GIRE, *Ann. Chim.* [10] (1925), 391.

ou :

$$\frac{Q_0}{T} = \frac{Q_T}{T} - Co(1 + aT).$$

Sous cette forme, on voit que le rapport $\frac{Q_0}{T}$ varie avec la température et même avec la constitution des molécules, puisque Co représentant la capacité calorifique du système varie lui-même avec la constitution des molécules. Le calcul fait sur les corps pour lesquels des données calorimétriques existent confirment évidemment cette conclusion, comme le montre le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Système	Q_0	T	$\frac{Q_0}{T}$
$Cl^2Pd = Cl^2 + Pd$	40,48	1 109	0,0365
$PdCl^6K^3 = PdCl^3K^2 + Cl^2$	24,43	550	0,0443
$\frac{1}{2} PtCl^6K^3 = \frac{1}{2} Pt + Cl^2 + ClK$ (1) . .	45,9	1 153	0,0398
$\frac{1}{2} PtCl^6Na^2 = \frac{1}{2} Pt + Cl^2 + ClNa$ (1) .	40,6	990	0,0410
$\frac{1}{2} PtCl^6Ba = \frac{1}{2} Pt + \frac{1}{2} Cl^2Ba + Cl^2$ (1).	40,9	949	0,0431
$Cl^3Au = ClAu + Cl^2$ (2)	19,9	522	0,0381

(1) G. GIRE, *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 391.
 (2) FISCHER et BALZ, *Z. Anorg. Allgem. chem.* 176 (1928), 81; PETIT, *Bull. Soc. Chim.* [4] 37 (1925), 45.

Un examen rapide montre qu'en général le rapport $\frac{Q_0}{T}$ s'éloigne d'autant plus de la valeur moyenne que la température normale de dissociation est plus basse, en restant toutefois nettement différente de la température ordinaire où les déterminations calorimétriques sont faites.

Nous avons déterminé également les valeurs de $\frac{Q_0}{T}$ pour

un certain nombre de carbonates, d'après les données contenues dans W. Nernst, *Tr. de chim. gén.*, 2, 345. Le tableau XXIV reproduit les résultats obtenus.

TABLEAU XXIV

Systèmes	Q_0	T (obs.)	$\frac{Q_0}{T}$
CO^3Ag^2	20,06	498	0,0403
CO^3Pb	22,58	575	0,0393
CO^3Mn	23,50	600	0,0390
CO^3Ca	42,52	1 098	0,0387
CO^3Sr	55,77	1 428	0,0390

Les valeurs de $\frac{Q_0}{T}$ oscillant avec des écarts de l'ordre des erreurs d'expériences autour de la valeur moyenne 0,0392 mais s'éloignent notablement de la valeur $\frac{Q_T}{T}$ calculée par G. Gire au moyen de Q_T déduit du coefficient angulaire de la courbe d'équilibre (0,033). Le peu de variation de $\frac{Q_0}{T}$ pour les carbonates peut d'ailleurs s'expliquer par la constitution identique des carbonates et par le fait que les chaleurs spécifiques de CO^2 et des oxydes de même forme varient dans le même sens et ont des valeurs très voisines.

B. — Systèmes monovariants et formule approchée de Nernst.

W. Nernst a déduit de son nouveau théorème de thermodynamique et d'une formule expérimentale des tensions de vapeur, une expression donnant les valeurs des pressions de dissociation :

$$\log P = -\frac{Q_0}{4,571 T} + 1,75 \log T + C$$

dans laquelle P est exprimé en atmosphères, Q_0 désigne la chaleur dégagée à pression constante pour la température ordinaire (petites calories), C la constante chimique du gaz dégagé. Elle vaut 3,1 pour le chlore.

Les équilibres, pour lesquels nous possédons des données calorimétriques, doivent donc pouvoir se calculer d'après l'expression :

$$\log P = -\frac{Q_0}{4,571 T} + 1,75 \log T + 3,1.$$

En particulier pour $P = 1$ atm., il vient :

$$\frac{Q_0}{4,571 T} = 1,75 \log T + 3,1.$$

Cette expression nous permet de calculer la valeur du rapport $\frac{Q_0}{T}$ connaissant la température de tension normale ou, au contraire, connaissant Q_0 , de déterminer *a priori* cette température par l'intersection des courbes :

$$\frac{Q_0}{4,571 T} \text{ et } 1,75 \log T + 3,1.$$

Dans le tableau XXV $\left(\frac{Q_0}{T}\right)_I$ désigne le rapport déduit des résultats expérimentaux, T étant la température de tension normale observée, $\left(\frac{Q_0}{T}\right)_{II}$, le rapport calculé d'après la formule précédente, T_I , la température de tension normale que donne l'intersection des courbes :

$$\frac{Q_0}{4,571 T} \text{ et } 1,75 \log T + 3,1.$$

On remarque que $\left(\frac{Q_0}{T}\right)_{II}$ s'écarte assez peu d'une valeur moyenne 0,0373, résultat normal puisque $\log T$ varie lentement avec la température, mais s'écarte notablement des valeurs $\left(\frac{Q_0}{T}\right)_I$ déduites des valeurs expérimentales directes, d'autant plus d'ailleurs que la température T est plus faible.

TABLEAU XXV

Systèmes	$\left(\frac{Q_0}{T}\right)_I$	$\left(\frac{Q_0}{T}\right)_{II}$	T	T _I
$\text{Cl}^2\text{Pd} = \text{Pd} + \text{Cl}^2$	0,0365	0,0384	1 109	1 042
$\text{PdCl}^6\text{K}^2 = \text{PdCl}^4\text{K}^2 + \text{Cl}^2$	0,0443	0,0360	550	692
$\frac{1}{2} \text{PtCl}^6\text{K}^2 = \frac{1}{2} \text{Pt} + \text{ClK} + \text{Cl}^2$	0,0398	0,0385	1 153	1 172
$\frac{1}{2} \text{PtCl}^6\text{Na}^2 = \frac{1}{2} \text{Pt} + \text{Cl}^2\text{Cl} + \text{Na}$	0,0410	0,0380	990	1 045
$\frac{1}{2} \text{PtCl}^6\text{Ba} = \frac{1}{2} \text{Pt} + \frac{1}{2} \text{Cl}^2\text{Ba} + \text{Cl}^2$	0,0431	0,0371	949	1 050
$\text{Cl}^2\text{Au} = \text{ClAu} + \text{Cl}^2$	0,0381	0,0359	522	566

Les résultats sont analogues entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour les températures : l'écart entre ces deux séries de valeurs est d'autant plus grand que la température de pression normale est plus faible. C'est exactement ce que montraient les calculs de W. Nernst pour les carbonates, pour lesquels les écarts sont respectivement $+ 50^\circ$, $+ 35^\circ$, 32° (env.), $- 7^\circ$, $- 25^\circ$ lorsque les températures de tension atmosphérique varient de 498° à $1\,428^\circ$.

Nous avons enfin voulu déterminer la valeur de la constante chimique du gaz ammoniac, en utilisant les données contenues dans Matignon, *Ann. Chim. Phys.* [8], 14 (1908), 10-11 pour les chlorures ammoniacaux dont les variations d'entropie sont sensiblement constantes. Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau XXVI.

Les valeurs de C_{NH_3} oscillent entre 2,98 et 2,13, alors que la valeur calculée par W. Nernst est 3,3 ; comme pour $\left(\frac{Q_0}{T}\right)_{II}$ et T_1 , les écarts entre cette valeur théorique et les valeurs tirées de la formule des tensions sont d'autant plus grands en règle générale que la température de tension normale est plus élevée.

TABLEAU XXVI

Systèmes	Qo	T	C _{NH³}
ZnCl ² .6 NH ³	11	332	2,83
ZnCl ² .4 NH ³	11,9	363	2,69
CaCl ² .8 NH ³	9,9	305	2,77
CaCl ² .4 NH ³	10,29	315	2,78
CaCl ² . 2NH ³	14,03	453	2,13
2(AgCl.3 NH ³).	9,5	293	2,77
2 AgCl.3 NH ³	11,58	341	2,98
MgCl ² .6 NH ³	13,07	415	2,31
PdI ² .4 NH ³	12,88	383	2,83
PdCl ² .4 NH ³	15,56	483	2,35
LiCl.4 NH ³	8,88	285	2,51
LiCl.3 NH ³	11,01	332	2,83
LiCl.2 NH ³	11,6	357	2,45
LiCl.NH ³	11,98	386	2,24
AlCl ³ .9 NH ³	8,27	258,4	2,78
CuCl ² .4 NH ³	13,3	413	2,46

De l'ensemble des calculs précédents, on peut légitimement conclure que le domaine d'application de la formule approchée de Nernst est assez restreint ; l'influence du terme correctif $1,75 \log T$ est insuffisante aux basses températures : elle devient excessive aux températures élevées.

CONCLUSIONS

En résumé, nous avons étudié la décomposition thermique de quelques composés chlorés, simples ou complexes de quatre métaux de la mine du platine : palladium, osmium, iridium et rhodium.

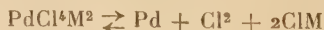
§ I. — COMPOSÉS DU PALLADIUM

1° Nous avons montré que la stabilité thermique va en décroissant des palladochlorures au chlorure palladeux et aux palladichlorures. La décomposition est réversible dans la zone des températures où les sels ont été étudiés; les systèmes qu'ils constituent sont monovariants.

2° Le chlorure palladeux se dissocie suivant la réaction : $\text{Cl}^2\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Cl}^2 + \text{Pd}$ et fond au cours de la dissociation : nous en avons déterminé la température de fusion, trouvée égale à 678°. A cette température, la tangente à la courbe d'équilibre marque un brusque abaissement sur l'axe des abscisses, dû à la substitution d'une phase liquide à la phase solide à côté de la phase gazeuse; cet abaissement détermine la chaleur moléculaire de fusion S du chlorure palladeux; le calcul des coefficients angulaires avant et après fusion de Cl^2Pd , nous a fourni la valeur :

$$S = 9,7 \text{ C.}$$

3° Les palladochlorures de potassium et de baryum qui se décomposent suivant la réaction :



fondent respectivement à 524° et 553°. Nous avons eu l'occasion de déterminer la formule du palladochlorure de baryum hydraté qui cristallise avec 3H²O.

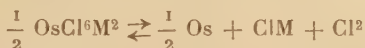
4° Les palladichlorures de sodium et de baryum n'ayant pas pu être isolés, nous avons montré que la décomposition des sels de potassium et de rubidium se faisait suivant l'équation :



contrairement à ce qui a lieu pour les platichlorures, qui sont plus stables que les platochlorures.

§ II. — COMPOSÉS DE L'OSMIUM

1° L'étude des osmichlorures de potassium, de sodium et de baryum, nous a permis de montrer la réversibilité de leur décomposition suivant l'équation :



qui définit des systèmes monovariants.

2° La tangente à la courbe de dissociation de l'osmichlorure de potassium se relève à la température de fusion du chlorure de potassium (770° dans les conditions de l'expérience) et de ce relèvement, on déduit la chaleur moléculaire de fusion S du chlorure alcalin :

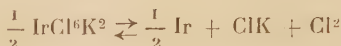
$$S = 4,5 \text{ C.}$$

3° La comparaison de nos résultats pour les osmichlorures et des résultats publiés sur les platichlorures a mis en évidence une grande analogie entre les deux séries de sels, qui ont d'ailleurs des constitutions moléculaires identiques.

§ III. — COMPOSÉS DE L'IRIDIUM

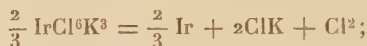
1° L'étude thermique de l'iridi- et de l'iridochlorure de potassium nous a permis :

a) de confirmer la décomposition de l'iridichlorure suivant l'équation :



sans production de chlorures d'iridium ou d'iridochlorure ;

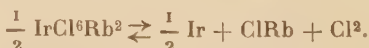
b) de montrer que l'iridochlorure est probablement légèrement moins stable que l'iridichlorure, aux températures de dissociation ; l'examen du produit après refroidissement rapide montre la présence d'une assez forte proportion d'iridichlorure. La décomposition se ferait donc suivant la réaction :



le chlore ainsi produit réagirait sur l'iridium et le chlorure de potassium pour donner l'iridichlorure ; cette réaction de vitesse assez grande serait contrariée par l'action inverse du chlorure de potassium sur le complexe tétravalent.

Cette explication se trouverait confirmée par le fait qu'après chauffage de plus de 48 heures à 820°, la tension de chlore qui est déjà de 400 mm., augmente encore lentement.

2° L'iridichlorure de rubidium est plus stable que le sel de potassium et sa décomposition semble en tout point analogue : il ne fut pas possible de déceler de chlorure d'iridium, ni d'iridochlorure. La transformation se fait donc suivant l'équation :



A la température de fusion du chlorure de rubidium (trouvée ici égale à 713°), la courbe de dissociation se relève sur l'axe des abscisses et le calcul des coefficients angulaires avant et après fusion donne pour la chaleur de fusion S d'une molécule de chlorure de rubidium :

$$S = 4,8 \text{ C.}$$

3° L'étude des composés chlorés d'iridium et de chlorure de sodium nous a permis d'établir :

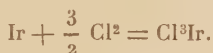
a) que l'iridochlorure est plus stable que l'iridichlorure ;

b) que l'iridichlorure, par décomposition, donne lieu à la superposition de plusieurs réactions équilibrées.

A température assez basse, l'iridichlorure se dissocie suivant l'équation :



Le chlore ayant une tension supérieure à celle du trichlorure d'iridium aux mêmes températures, celui-ci se forme suivant l'équation globale :



L'iridochlorure peut se former suivant la réaction :



Le bilan global de ces diverses réactions, supposées effectuées d'une façon totale, est bien celui que proposent L. Wöhler et P. Balz :



c) Dès 480°, les tensions de chlore pour les systèmes constitués par IrCl^6Na^2 seul et le mélange $\text{IrCl}^6\text{Na}^2 + \text{ClNa}$ coïncident aux erreurs d'expérience près.

§ IV. — COMPOSÉS DU RHODIUM

1° L'étude du trichlorure nous a fourni des résultats en bonne concordance avec les résultats antérieurs de L. Wöhler et Müller. La décomposition se fait suivant l'équation :

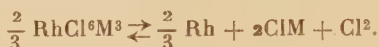


constituant un système monovariant, dont la tension est normale à 947°.

Toutefois, si l'on admet les températures de pression

atmosphérique observées par les auteurs allemands pour Cl^3Rh et ClRh , les valeurs de leurs premières tensions semblent faibles aux températures indiquées : cette hypothèse se trouverait confirmée par l'absence des chlorures de rhodium dans la décomposition des rhodichlorures, qui ont des tensions propres supérieures aux mêmes températures à celles du mono- et du bi-chlorure de rhodium.

2° En dernière analyse, les rhodichlorures se décomposent suivant l'équation :



Ils ne constituent des systèmes *certainement* monovariants que dans un intervalle de température assez restreint.

a) Le diagramme d'équilibre relatif au rhodichlorure de sodium est sensiblement constitué par quatre fragments avec trois points anguleux correspondant à des fusions. Le système n'est *certainement* monovariant que jusque 737° , température à laquelle le chlorure de sodium forme avec le complexe non décomposé un mélange plus facilement fusible ; second point anguleux à 795° , correspondant à la fusion de ClNa (température communément admise : 802°) ; troisième point anguleux : 901° correspondant à la fusion de RhCl^6Na^3 (température déterminée par observation directe, le complexe étant dans une atmosphère de chlore : 902°).

La présence d'une petite quantité de chlorure de sodium a pour effet d'abaisser notablement les tensions de chlore, en donnant lieu à des fusions à température encore plus basse : par exemple le mélange $\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + 10 \text{ o/o } \text{ClNa}$ semble totalement fondre vers 630° . Ces fusions à température variant avec la quantité de chlorure alcalin ne permettent guère de fixer la variance du système, après la première fusion.

Notons enfin qu'un mélange $(\text{Cl}^3\text{Rh}) + 4(\text{ClNa})$ chauffé jusqu'à 764° nous a conduit au rhodichlorure de sodium.

b) Le rhodichlorure de potassium donne lieu à des phénomènes analogues ; le système qu'il constitue n'est *certainement* monovariant que jusqu'à 717° : au delà, le chlorure de potassium formé par dissociation constitue avec le complexe en excès un mélange fusible. Le diagramme d'équilibre met encore en évidence par un point anguleux la fusion du chlorure de potassium (température : 773°).

§ V.

L'ensemble de nos résultats, rapproché de ceux qu'a obtenus G. Gire pour les platichlorures, nous permet de conclure que, pour un même anion complexe la stabilité va en décroissant dans l'ordre suivant selon les cations : rubidium, potassium, sodium, baryum, comme le montre le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII

Anions	Rb	K	Na	Ba
(PtCl ⁶)—	non étudié	$T_n = 1153^{\circ}$	$T_n = 990^{\circ}$	$T_n = 949^{\circ}$
(PdCl ⁴)—	non étudié	très stable	non étudié	moyennement stable
(PdCl ⁶)—	$T_n = 611^{\circ}$	$T_n = 550^{\circ}$	non isolé	non isolé
(OsCl ⁶)—	non étudié	$T_n = 1133^{\circ}$	$T_n = 1035^{\circ}$	$T_n = 941^{\circ}$
(IrCl ⁶)—	$T_n = 1185^{\circ}$	$T_n = 1111^{\circ}$	$T_n = 946^{\circ}$	diff. à obtenir
(RhCl ⁶)—	non étudié	$T_n = 1182^{\circ}(?)$	(<i>éq. complexe</i>) $T_n = 1167^{\circ}(?)$	non étudié

§ VI.

Nous avons tiré des courbes d'équilibre de chacun des systèmes dont la monovariance ne faisait aucun doute, la température normale de dissociation T , la chaleur de réac-

tion Q à cette température et le rapport $\frac{Q}{T}$. Nous avons ainsi trouvé comme valeur moyenne du rapport pour huit équilibres $\frac{Q}{T} = 0,0324$ qui ne change guère si l'on tient compte des deux rhodichlorures.

Cette valeur pour des systèmes où le gaz dégagé est le chlore semble bien être indépendante de la température où les sels se dissocient et de leur constitution, à condition que Q soit déterminé à la température normale de dissociation.

Il n'en est pas de même du rapport $\frac{Q_0}{T}$ où Q_0 désigne la chaleur de formation mesurée au calorimètre : ce rapport est nettement variable pour les composés chlorés pour lesquels nous possédions des chaleurs de réaction mesurées directement ; il est sensiblement constant pour les carbonates cités par Nernst mais relativement élevé (0,0392). Il semble dépendre à la fois de la température où les sels se dissocient et de leurs constitutions moléculaires, puisque les capacités calorifiques et par conséquent leurs variations en fonction de la température sont elles-mêmes fonctions de cette constitution.

Quant à la formule approchée des équilibres proposée par W. Nernst : $\log P = -\frac{Q_0}{4,571 T} + 1,75 \log T + C$, d'après les calculs que nous avons effectués sur un certain nombre de composés chlorés, de carbonates et de chlorures ammoniacaux, elle semble ne s'appliquer avec une précision suffisante qu'aux températures moyennes : l'influence du terme correctif $1,75 \log T$ est insuffisante aux basses températures, mais elle devient excessive aux températures relativement élevées.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Equilibres dans les électrolytes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 Décembre 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

